

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN BRETON

INGÉNIEUR CHIMISTE I. G. N.

1^{re} THÈSE : Recherches sur la détonation des mélanges gazeux.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

24 MARS 1936

Soutenues le 1936 devant la Commission d'examen :

MM. BOURION..... *Président;*

TRAVERS..... } *Examineurs.*
LAFFITTE..... }



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1936

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN BRETON

INGÉNIEUR CHIMISTE I. C. N.

1^{re} THÈSE : Recherches sur la détonation des mélanges gazeux.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1936 devant la Commission d'examen :

MM. BOURION. *Président;*

TRAVERS. }
LAFFITTE. } *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1936

UNIVERSITÉ DE NANCY.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM.

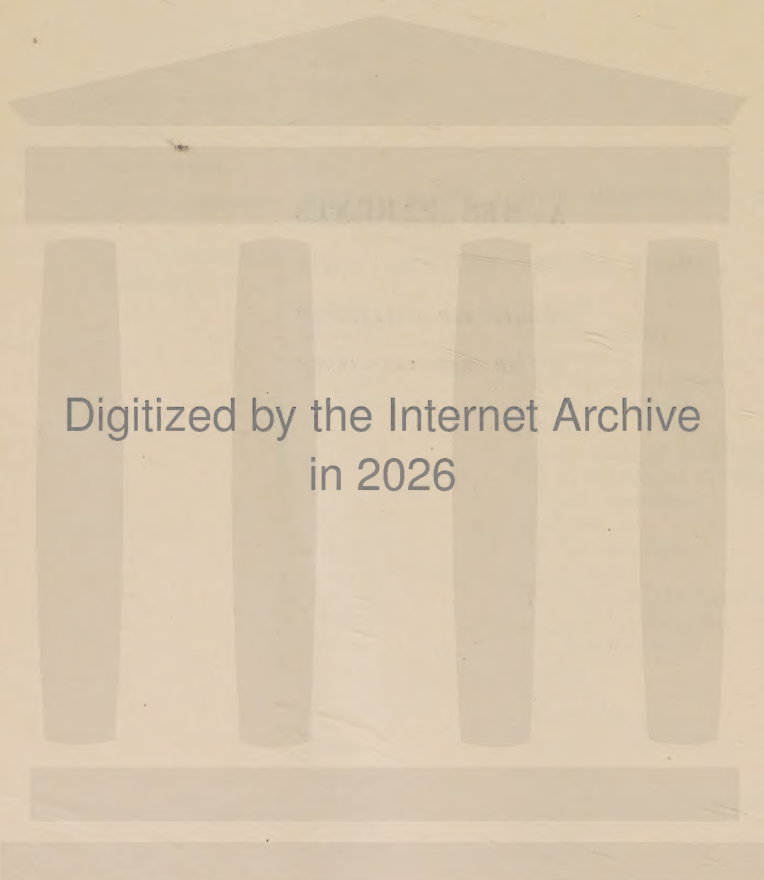
<i>Doyen</i>	CORNUBERT.
<i>Assesseur</i>	GAIN.
<i>Doyen honoraire</i>	LEAU.
<i>Professeurs honoraires</i>	CARTAN, BLAISE, GUYOT, DARMOIS (E.), GUT- TON, CROZE, VAVON.
<i>Maîtres de conférences</i> { <i>honoraires</i>	FÉRÉE, DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.
	CUÉNOT..... Zoologie.
	MAUDUIT..... Électrotechnique.
	GAIN..... Botanique.
	HUSSON..... Mécanique rationnelle.
	TRAVERS..... Chimie industrielle.
	N..... Chimie.
	BOURION..... Chimie phys. et électrochimie.
	LEAU..... Calcul différentiel et intégral.
	N..... Analyse supérieure.
<i>Professeurs</i> {	FALLOT..... Géologie.
	CORNUBERT..... Chimie organique.
	LONGCHAMRON... Minéralogie.
	COURTOT..... Chimie appliquée à la teinture
	MENTRE..... Mécanique appliquée.
	BOUIN..... Zoologie appliquée.
	DE MALLEMANN... Physique.
	CHEVALLIER..... Physique.
	LAFFITTE..... Chimie minérale.
	JOLY..... Géologie de Lorraine.
	RAYBAUD..... Botanique.
<i>Maîtres de conférences.</i> {	DELSARTE..... Mathématiques appliquées.
	POIROT..... Physique.
	LAPORTE..... Physique.
<i>Chargé de cours</i>	DUBREIL..... Analyse supérieure.
<i>Secrétaire</i>	BERTRAND.



À MES PARENTS

TÉMOIGNAGE D'AFFECTION

ET DE RECONNAISSANCE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

À MON MAÎTRE

MONSIEUR PAUL LAFFITTE

PROFESSEUR À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

HOMMAGE RESPECTUEUX

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES SUR LA DÉTONATION

DES MÉLANGES GAZEUX

AVANT-PROPOS.

Supposons que l'on introduise un mélange homogène d'un gaz combustible avec de l'air ou de l'oxygène, dans un tube cylindrique, et que l'on enflamme ce mélange à l'une des extrémités de celui-ci. Les mesures de la vitesse de propagation de la combustion montrent que l'on peut avoir des résultats très différents suivant la composition du mélange : dans le cas de la combustion proprement dite, la propagation se fait par conductibilité thermique : une tranche du mélange gazeux chauffe en brûlant la tranche voisine, qui s'enflamme lorsqu'elle a atteint la température d'inflammation du mélange gazeux qui la constitue, et ainsi de suite.

La vitesse de la flamme, généralement de l'ordre de quelques mètres par seconde, dépend, non seulement de la composition du mélange, mais aussi du diamètre et de l'état des parois du tube.

Dans le cas de la détonation, la propagation se fait par compression adiabatique : une tranche du mélange brûlant rapidement produit un grand volume de gaz dont le développement subit comprime la tranche suivante à un point tel que la température de celle-ci atteint le point d'inflammation du mélange. Cette tranche brûle alors et les gaz issus de la combustion compriment la suivante, et ainsi de suite. Dans ces conditions la vitesse de la flamme est très grande : toutes les vitesses de détonation sont supérieures à 1.000 mètres par seconde. D'autre part, elle est constante pour un même mélange gazeux et quel que soit le diamètre et la nature des parois du tube.

De même qu'il existe des limites d'inflammabilité, il y a des limites de détonation qui sont les deux concentrations extrêmes entre lesquelles la détonation peut se propager dans un mélange d'un gaz combustible avec de l'air ou de l'oxygène. Ces limites sont toujours comprises entre les limites d'inflammabilité.

La question de la détermination des domaines de détonation des mélanges gazeux n'ayant été étudiée que d'une manière fragmentaire et très incomplète jusqu'à présent, il nous a paru intéressant d'y consacrer quelques travaux. La méthode utilisée à cet effet nous a permis de faire quelques observations relatives

au mécanisme de la propagation de la détonation au sein des mélanges gazeux faiblement explosifs.

Notre travail est donc divisé en deux parties principales :

1° Étude des limites et des vitesses de détonation de quelques mélanges gazeux au moyen de la méthode photographique.

Après avoir exposé les recherches faites dans ce domaine par les différents auteurs qui se sont occupés de ces questions, nous décrivons la méthode d'étude que nous avons employée. Nous avons établi, à la température ambiante et sous la pression atmosphérique, la courbe complète des vitesses de détonation de plusieurs mélanges gazeux en fonction de leur concentration. Dans le cas des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, nous avons étudié l'influence de l'addition de faibles quantités d'hydrogène sur la concentration limite de détonation. Enfin nous avons étudié l'influence des variations de la pression initiale sur le domaine de détonation de l'hydrogène en mélange avec l'oxygène ou l'air.

2° Au moyen des photographies obtenues nous étudions les particularités de la propagation de la détonation dans les mélanges voisins des limites.

Ces travaux ont été effectués au laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

Nous devons toute notre reconnaissance à M. P. Laffitte, professeur à la Faculté, qui dirigea nos recherches avec sollicitude et nous sommes heureux de lui exprimer tous nos remerciements pour les conseils reçus de lui et la formation que nous devons au séjour accompli dans son laboratoire.

Nous remercions également M. Travers, directeur de l'Institut Chimique, pour la bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner et pour l'intérêt avec lequel il a suivi nos recherches.

Enfin nous adressons tous nos remerciements à nos camarades Elchardus, Locuty, Blondel et Grandadam pour l'aide qu'ils nous ont maintes fois apportée dans l'exécution matérielle de notre travail.

HISTORIQUE.

Depuis que l'on utilise la force des matières explosives dans les armes et dans les mines, on s'est ingénié à créer des méthodes et des appareils permettant d'apprécier les qualités d'utilisation de ces substances. Ces procédés, dont les plus anciens remontent à la première partie du ^{xvii}^e siècle, ne permettaient que la comparaison d'échantillons de poudres provenant de différentes fabrications : on mesurait par exemple la force d'expansion des gaz issus de la combustion de poids égaux. Par tâtonnements, on arrivait à obtenir une certaine régularité dans la qualité des poudres fabriquées, mais d'une manière purement empirique. On trouvera un exposé clair et détaillé de ces premières méthodes d'étude dans l'ouvrage de Uppmann et Mayer, revu par Desortiaux : *Traité sur la poudre, les explosifs et la pyrotechnie* (Dunod, 1879, Paris).

C'est à partir de 1850 environ que l'on a entrepris d'une manière scientifique l'étude des propriétés des matières explosives, en commençant par celle de la combustion des mélanges gazeux. Au début du siècle dernier, Davy fit des mesures de vitesses de flammes. En 1857, Bunsen décrit une méthode de mesure de la vitesse de la flamme, consistant à faire passer le mélange gazeux à travers un petit orifice de diamètre connu percée à l'extrémité fermée d'un tube, et à enflammer le gaz à la sortie. En mesurant la vitesse d'écoulement qu'il faut donner au gaz dans le tube pour que la flamme n'ait pas tendance à rentrer dans l'orifice, on calcule la vitesse de la combustion. On trouve par exemple que dans le cas d'un mélange de deux parties d'hydrogène pour une d'oxygène, la vitesse de combustion est de 34 mètres par seconde (Bunsen, *Gasometrische Methoden*) Bunsen admit que ces résultats étaient applicables à la combustion des mélanges en vase clos et ses conclusions furent considérées comme valables pendant plus de vingt ans.

Vers 1880, H. B. Dixon constata que la flamme des mélanges humides d'oxyde de carbone et d'oxygène brûlant dans un grand eudiomètre était trop rapide pour être suivi par l'œil.

En 1881 parurent presque simultanément une note de Ber-

thelot (3), puis une autre de Mallard et Le Chatelier (31). Celle de Berthelot annonçait que la vitesse de combustion d'un mélange gazeux dans un tube cylindrique croissait rapidement à partir du point d'allumage, et atteignait un maximum qui demeurait constant pour un même mélange. Cette valeur maxima de la vitesse étant bien définie et rigoureusement constante pour chaque mélange constituait une nouvelle donnée physico-chimique ayant une importance théorique et pratique considérable. Le nom d'onde explosive fut donné par Berthelot à la flamme se propageant avec la vitesse maxima à travers un mélange gazeux explosif.

La note de MM. Mallard et Le Chatelier exposait les premières études photographiques de la combustion vibratoire et de la formation de l'onde explosive.

Les travaux de ces différents auteurs, mettant en évidence l'énorme vitesse de propagation des phénomènes explosifs, apportaient une modification profonde aux conclusions de Bunsen au sujet de l'ordre de grandeur de la vitesse des flammes.

En 1893, H. B. Dixon (17) reprit les expériences commencées par Berthelot et Vieille sur les mesures de vitesses de détonation des mélanges gazeux, et donna un ensemble de résultats sur les domaines et les vitesses pour presque tous les mélanges gazeux explosifs. De même que Berthelot, il employa d'abord la méthode chronoélectrique puis adopta plus tard la méthode chronophotographique de MM. Mallard et Le Chatelier et publia en 1903 d'intéressantes photographies d'explosions, obtenues au moyen d'un film sensible fixé sur un tambour tournant dans une chambre noire. Depuis 1920 de nombreux expérimentateurs ont consacré leur activité à l'étude de la détonation en milieu gazeux. En France, M. Laffitte, dans le laboratoire de M. Le Chatelier (23), analyse par la méthode photographique le mécanisme de la formation de l'onde explosive par allumage d'un mélange gazeux avec une étincelle électrique. Il publie en 1923 ses travaux sur l'influence des variations du diamètre des tubes sur la propagation de la détonation, ainsi que sur l'action de la température initiale sur la formation de l'onde explosive dans le mélange $2\text{H}^2 + \text{O}^2$ (24). A l'Université de Manchester, les collaborateurs de Dixon se consacrent à l'étude de ces questions : Payman (33) eut le mérite d'adapter à la photographie des combustions et des détonations le dispositif créé par Töpler (39), connu sous le

nom de «Schlieren-methode». Campbell attira le premier l'attention sur certains modes de propagation de flammes. A l'Université de Londres, Bone et Fraser firent de remarquables travaux sur les mêmes sujets. A la même époque paraissent les publications d'Egerton et Gates, relatives à la formation de l'onde explosive sous pression variable. En Allemagne, Rudolf Wendlandt publie en 1924 et 1925 les résultats de ses recherches sur la détermination précise, à la limite du domaine de détonation, des concentrations et des vitesses de propagation correspondantes de l'onde explosive.

Tous les travaux que nous venons de citer sont expérimentaux. Il y a toute une série de recherches théoriques à mentionner.

Berthelot essaya d'assimiler la vitesse de détonation des mélanges gazeux à celle du libre parcours moyen des molécules dans les gaz brûlés. Dixon la compare à celle du son dans les mêmes gaz, aux hautes températures atteintes dans la combustion. Vers 1900, Chapman et Jouguet, indépendamment l'un de l'autre, développent une théorie plus satisfaisante et plus rigoureuse en s'appuyant sur les lois de l'hydrodynamique, en particulier sur les travaux de Riemann et d'Hugoniot (21). Enfin depuis 1920 les travaux faits par divers chercheurs sur les processus d'oxydation ont mis en lumière l'existence des réactions «en chaîne». Bernard Lewis, entre autres, appliqua la théorie des chaînes au calcul des vitesses de détonation et obtint une concordance souvent remarquable entre les résultats théoriques et ceux de l'expérience.

Dans la suite de cet exposé, nous développerons plus en détail les recherches dont le mécanisme de la détonation a été l'objet.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

Depuis environ une cinquantaine d'années, les recherches sur l'onde explosive sont entrées dans une phase importante. Les travaux de Dixon d'une part, de Mallard et Le Chatelier d'autre part, ont mis entre les mains des chercheurs deux moyens d'investigation très distincts.

Après Berthelot et Vieille, Dixon (17) a utilisé la méthode d'enregistrement chronoélectrique dont le principe est le suivant : dans un tube cylindrique très long, de diamètre uniforme, contenant le mélange gazeux à expérimenter, on provoque l'onde explosive et on fait rompre par celle-ci deux fils fins, disposés à une distance aussi grande que possible l'un de l'autre dans le tube. Ces deux fils font partie des deux circuits d'un chronographe électrique Le Boulangé. La mesure est d'autant plus précise que les fils sont séparés par une plus grande distance. Berthelot et Vieille utilisèrent des tubes de plomb et de caoutchouc d'une cinquantaine de mètres de long. Dixon se servit de tubes de 55 et de 100 mètres de longueur qui lui permirent d'obtenir une très grande précision dans ces mesures. C'est d'ailleurs cette précision qui constitue le gros avantage de la méthode chronographique.

A la suite de Mallard et Le Chatelier, de nombreux expérimentateurs ont adopté la méthode d'enregistrement photographique qui donne, en plus d'un moyen simple de mesurer la vitesse de propagation des flammes, de précieux renseignements sur leur mouvement. Actuellement, c'est le seul procédé d'investigation appliqué à l'étude des détonations et des phénomènes qui les accompagnent, d'autant plus que les améliorations qui lui ont été apportées permettent maintenant de faire des mesures de vitesses dont la précision est presque comparable à celle que donne la méthode chronographique.

La principale caractéristique de l'onde explosive étant la vitesse considérable avec laquelle elle se propage, le moyen le plus simple

de déterminer le domaine de détonation des mélanges de gaz consistera à établir la courbe des vitesses de propagation de flammes à travers ces mélanges en fonction de leur composition. Cependant Campbell, Littler et Whitworth (14) ont proposé récemment une autre méthode consistant à enregistrer les vitesses de montée en pression des mélanges gazeux de composition variable enfermés dans un autoclave et enflammés par une étincelle électrique. Les résultats obtenus semblent comparables à ceux fournis par l'usage de méthodes plus rigoureuses.

Disposant d'une installation chronophotographique déjà utilisée par M. Laffitte puis par M. Patry, nous avons employé pour ces recherches la méthode de MM. Mallard et Le Chatelier. Pour mesurer les vitesses de détonation par cette méthode, et déterminer d'une façon précise les limites de concentration au delà desquelles les mélanges gazeux ne sont plus susceptibles de donner l'onde explosive, il faut :

1° Pouvoir préparer des mélanges en toutes proportions et connaître à chaque fois leur composition aussi exactement que possible;

2° Être en mesure de faire naître l'onde explosive dans tout mélange capable de lui donner naissance;

3° Pouvoir enregistrer le passage de cette onde explosive et mesurer sa vitesse de propagation.

L'installation que nous avons utilisée comporte trois parties :

- a. L'appareil de préparation des mélanges de gaz;
- b. Le tube de détonation;
- c. L'appareil de prises de vues et les installations annexes.

A. — L'appareil de préparation des mélanges de gaz.

Les premiers expérimentateurs préparaient leurs gaz en utilisant des gazomètres à cloche ou des flacons Deville. Lorsqu'il s'agit de gaz peu solubles dans l'eau, il est possible de préparer les mélanges en proportions voulues en introduisant dans ces récipients des volumes proportionnels mesurés sous pression atmosphérique des différents gaz constituants. Si l'on désire travailler en l'absence d'humidité on peut, comme le fit H. B. Dixon pour

les mélanges acétylène-oxygène et cyanogène-oxygène, sécher séparément les constituants et en faire le mélange dans un gazomètre à cloche sur mercure. En général, chaque fois que cela est possible, la dessiccation s'opère entre le gazomètre renfermant le mélange et le tube de détonation. Mais cette méthode, appliquée aux gaz de densités très différentes, comme l'hydrogène et l'oxygène, présente le grave inconvénient suivant : au cours de la dessiccation, réalisée par exemple en faisant passer lentement, bulle à bulle, le mélange dans des laveurs contenant de l'acide sulfurique concentré puis dans des tubes à anhydride phosphorique, la composition du courant gazeux ainsi réalisé varie constamment. L'hydrogène, suivant la loi de diffusion des gaz, franchit plus facilement que l'oxygène le tout petit orifice formé par les robinets entr'ouverts. Au début de l'opération, on a un gaz dont la teneur en hydrogène est plus élevée que celle correspondant aux proportions dans lesquelles a été préparé le mélange du gazomètre; à la fin la teneur est inférieure. De sorte que si l'on a besoin pour une expérience d'une quantité assez importante de mélange, il est impossible, au moyen de prises d'essai faites par dérivation du courant gazeux dans un eudiomètre, d'avoir la composition exacte du mélange entrant en expérience.

Egerton et Gates (20) ont décrit une méthode élégante permettant de préparer des mélanges de gaz ou de vapeurs solubles ou insolubles dans l'eau. Ils sèchent séparément les constituants et utilisent des mesureurs à mercure pour obtenir les proportions voulues. Malheureusement, il est impossible, à cause du poids du mercure qu'il faudrait mettre en jeu, de construire des mesureurs de capacité supérieure à 350 centimètres cubes.

Il ne nous était pas possible d'adopter cette méthode car chacune de nos expériences nécessitait un volume d'environ un litre de mélange gazeux.

Il existe des procédés consistant à réaliser le mélange par la rencontre de courants gazeux de débits connus et constants, proportionnels aux concentrations des constituants; on homogénéise le courant résultant et on lui fait parcourir le tube à expériences. Ce procédé a été employé par MM. Prettre et Laffitte (37) au cours de leurs recherches sur les températures d'inflammation des mélanges gazeux.

Lorsque l'on désire préparer un mélange d'air ou d'oxygène avec des vapeurs combustibles, on emploie une méthode qui

dérive de ce procédé. Dans ses expériences sur la formation de l'onde explosive dans les mélanges d'oxygène et de sulfure de

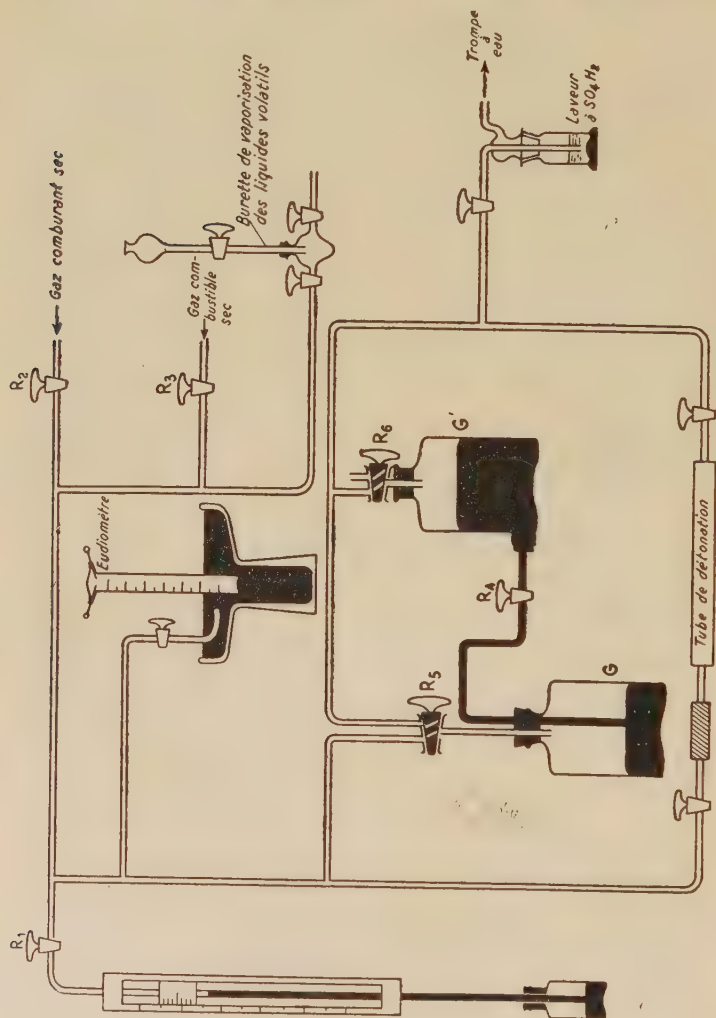


Fig. 1.

carbone, M. Laffitte (24) obtenait un gaz à composition constante $CS^2 + 3O^2$ en faisant barboter un courant à vitesse réglée

d'oxygène dans des saturateurs à sulfure de carbone, maintenus constamment à une température pour laquelle on obtenait un mélange ayant la composition désirée.

Dans leurs travaux sur la détermination des limites d'inflammabilité des mélanges d'air et de vapeurs combustibles, Berl et Hartmann opéraient d'une manière analogue (1) : un courant d'air sous pression constante et à débit régulier et d'abord desséché sur du chlorure de calcium, traverse des saturateurs contenant le liquide volatil. Ces saturateurs sont immergés dans un thermostat dont la température est légèrement supérieure à la température ambiante. L'analyse du courant d'air chargé de vapeur combustible est faite par interférométrie, ce qui permet de connaître à chaque instant la composition du courant gazeux.

Pour la construction de notre appareil, nous sommes partis du principe suivant : d'après la loi des gaz parfaits, la pression totale d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles des constituants. Notre installation comporte donc :

a. Plusieurs séries de tubes desséchants pour débarrasser les différents gaz de leur humidité. Dans le cas de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène, des carbures saturés de série grasse, nous utilisons des laveurs à acide sulfurique auxquels faisaient suite des tubes desséchants à anhydride phosphorique. Dans le cas de l'ammoniac, nous avons employé des tubes contenant de la potasse caustique concassée. L'acétylène était séché sur du chlorure de calcium;

b. Un gazomètre Deville à mercure, d'une capacité de deux litres, servant de mélangeur;

c. Un tube barométrique constitué de la façon suivante :

Un tube vertical de cristal, de 1 mètre de hauteur et 7 millimètres de diamètre intérieur, plonge dans un flacon contenant du mercure sur la surface duquel la pression atmosphérique s'exerce librement. Ce tube est en relation avec le reste de l'appareil au moyen du robinet R_1 .

Une bonne trompe à eau, isolée de l'appareil par un laveur Durand contenant de l'acide sulfurique concentré, changé fréquemment, permet de faire le vide dans toute l'installation sans que l'humidité puisse y pénétrer.

Ce vide fait monter le mercure dans le tube. Un vernier au $1/10^\circ$ se déplaçant sur une graduation en centimètres de 40 cen-

timètres de longueur permet de mesurer les variations de hauteur de la colonne mercurielle.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : supposons que l'on veuille préparer un mélange sec d'hydrogène et d'air à 20 p. 100 d'hydrogène. La pression partielle de ce dernier dans le mélange pris sous pression atmosphérique doit être égale aux $20/100^{es}$ de la pression atmosphérique du moment. En ouvrant le robinet R_4 de communication, nous chassons le mélange, reste de l'expérience précédente, contenu dans le gazomètre G, jusqu'à ce que le mercure parvienne au robinet R_5 : il suffit de faire le vide dans G tout en laissant G' en communication avec l'atmosphère par le robinet R_6 . Ensuite nous faisons remonter le mercure dans G' de façon à donner à G le maximum de capacité, en y admettant de l'air sec.

Le mercure du gazomètre se manœuvre aisément au moyen de la trompe à vide. Le robinet R_4 étant fermé, on fait le vide aussi complet que possible dans G. Au moyen du vernier, on note le niveau atteint par le mercure dans le tube barométrique. Si la pression atmosphérique du moment est par exemple 745, on aura un mélange à 20 p. 100 d'hydrogène en admettant dans l'appareil une quantité suffisante de ce dernier pour que la pression ait augmenté de :

$$\frac{745 \times 20}{100} = 149,0 \text{ mm. de mercure.}$$

On placera donc le vernier à 149 millimètres au-dessous de la position qu'il occupait et on admettra l'hydrogène sec dans le gazomètre jusqu'à ce que le sommet de la colonne mercurielle affleure le vernier. Il ne reste plus ensuite qu'à admettre l'air sec jusqu'à ce que la pression dans le gazomètre égale la pression atmosphérique.

Cette méthode permet de préparer des mélanges en toutes proportions de deux gaz quelconques et même des mélanges de plusieurs gaz à condition que la teneur de l'un d'eux soit au moins égale à 50 p. 100 dans le mélange. On peut également vaporiser des liquides volatils à l'aide de la burette spécialement adaptée à cet effet. La précision, indépendante de la capacité du gazomètre utilisé, dépend uniquement de la pureté des gaz employés et de l'erreur commise sur la lecture des niveaux de la colonne mercurielle.

Enfin il est possible, grâce à une tubulure latérale pourvue d'un robinet et débouchant dans une cuve à mercure à parois de verre, de faire des prises d'essai dans un eudiomètre et de contrôler par analyse la composition du mélange contenu dans le gazomètre.

B. — Le tube de détonation.

Un des avantages de la méthode photographique est de ne nécessiter qu'une longueur de tube relativement faible : il suffit qu'elle soit telle que l'onde explosive ait à parcourir, entre le point d'allumage et la région photographiée, la distance nécessaire à sa formation. Comme il faut provoquer la détonation de tous les mélanges qui en sont susceptibles, il faut prévoir pour l'amorçage de l'onde explosive par simple allumage à l'aide d'une étincelle, des parcours d'autant plus longs que le mélange est plus dilué. Pour éviter l'emploi de trop grandes longueurs de tubes, les auteurs ont recours à différents procédés. Quelques-uns interposent, entre le point d'allumage et le mélange gazeux en expérience, un « détonateur » à gaz tonnant dont l'explosion provoque directement la détonation du gaz étudié. Cette méthode est très élégante, mais la principale difficulté d'emploi réside dans la nécessité d'établir un contact entre les deux milieux gazeux, tout en s'opposant à leur diffusion l'un dans l'autre. On résout généralement la question au moyen d'une séparation étanche que l'on retire au moment même de l'expérience en opérant rapidement. Payman et Walls (35) employèrent cette méthode, ainsi que Wendlandt (40), puis Campbell et Woodhead (10).

Bone et Fraser (7) utilisèrent, pour provoquer la détonation du mélange humide $2\text{CO} + \text{O}_2$, une « boîte détonante » intercalée entre la pièce portant les électrodes servant à produire l'étincelle d'allumage et le tube de détonation. Cette boîte est cylindrique et comporte à l'intérieur une série de cloisons disposées en chicanes et dont l'effet est de provoquer, par les réflexions multipliées de l'onde de choc précédant la flamme sur les parois, l'onde explosive au sein du mélange, si toutefois la composition de celui-ci n'est pas trop voisine de la limite de détonation.

Dans le but de simplifier la construction de notre tube et de réduire sa longueur de façon à ne pas être contraint d'utiliser, pour chaque expérience, un trop grand volume de mélange

gazeux, nous utilisons pour provoquer la détonation, des amorces électriques du commerce. Celles-ci, fournies par la Société Française des Munitions, sont constituées de la manière suivante : un fil de platine calibré, de façon que la résistance soit la même d'une amorce à l'autre, traverse une charge de un décigramme de fulminate de mercure en poudre fine; l'explosion de cette charge suffit pour provoquer directement la détonation des mélanges gazeux.

Pour l'emploi de la méthode photographique, il faut pouvoir photographier le passage de la flamme sur une portion de son parcours d'environ 50 centimètres. Le tube que nous avons employé est en deux parties : une portion métallique servant à l'établissement de l'onde explosive et une portion terminale en cristal servant à la photographie des flammes. Dans le but de s'affranchir de l'influence du diamètre, on a donné aux deux portions un calibre intérieur de 14 millimètres. La longueur totale du tube est d'environ 5 mètres. La portion métallique est en cuivre rouge de 3 millimètres d'épaisseur. Dans le but de permettre de faire des expériences de détonations sous des pressions initiales d'environ 10 atmosphères, notre tube est disposé de la manière qui suit (fig. 2) : à l'extrémité portant l'amorce électrique est monté un robinet pointeau servant à faire le vide puis à introduire le mélange gazeux dans le tube. L'amorce est elle-même scellée par ses deux fils dans un bouchon fileté serrant sur un joint de plomb suivant l'axe du tube. Deux étroits canaux parallèles à celui-ci et de 2 millimètres de diamètre le traversent et le scellement est fait au moyen de cire de Golaz. A l'autre extrémité du tube une garniture en laiton serrant sur un joint de plomb peut être vissée. Elle porte un logement cylindrique dont le diamètre est légèrement supérieur au diamètre externe du tube de cristal, permettant d'y engager et de centrer l'extrémité ouverte de ce dernier. L'étanchéité de l'ensemble s'obtient en coulant, dans une gorge circulaire ménagée dans la paroi de la monture en laiton, de la cire de Golaz préalablement chauffée. Au cours des expériences faites sous pression atmosphérique, l'extrémité du tube de cristal était étirée de façon à pouvoir être raccordée à l'appareil de préparation des mélanges gazeux au moyen d'un morceau de caoutchouc à vide. Pour les essais sous les pressions supérieures à la pression atmosphérique, cette partie du tube était fermée au chalumeau.

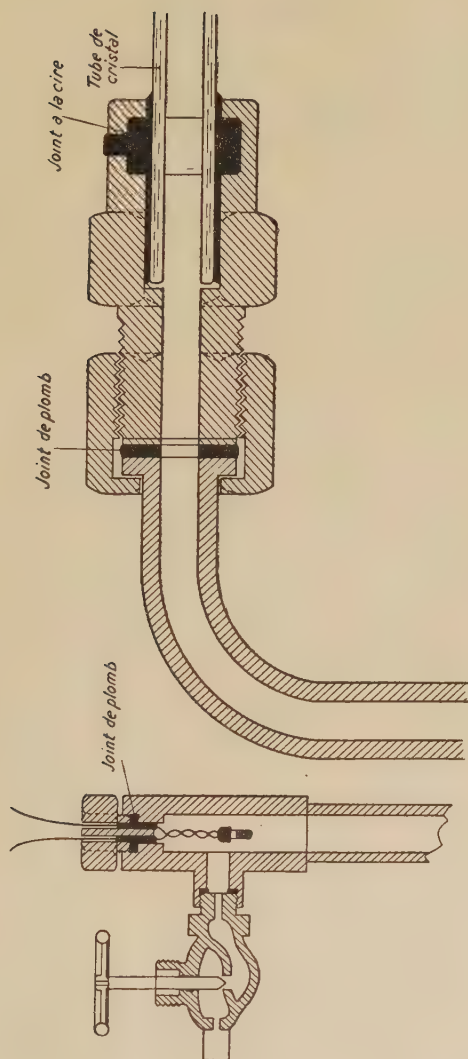


Fig 2.

C. — L'appareil de prises de vues.

L'installation photographique est celle utilisée par M. Laffitte et adaptée plus tard par M. Patry (32) à l'étude des phénomènes non lumineux accompagnant la détonation des explosifs solides. Au cours de nos expériences, nous avons utilisé cet appareillage, qui s'est révélé comme pouvant enregistrer les ondes explosives inactiniques et même les ondes de choc dues à la détonation de l'amorce électrique en milieu gazeux non explosif. Nous nous sommes servis de deux chambres photographiques. La première est du type classique déjà employé par Le Chatelier et plus tard par Dixon et ses collaborateurs. Elle est munie d'un objectif de 15 centimètres de distance focale. Un obturateur Compur permet de varier la durée d'ouverture. Le tambour tournant, en carton, a une circonférence de 751 millimètres et une largeur de 6 centimètres de façon à utiliser le papier photographique à grande sensibilité de Lumière, de 6 centimètres de largeur. Dans ces conditions, on pouvait donner au tambour une vitesse de rotation d'environ 55 tours-seconde, soit une vitesse de déplacement du papier de l'ordre de 40 mètres-seconde. La distance du tube de cristal à l'objectif est d'environ 2 mètres, l'axe du tambour tournant et celui du tube sont horizontaux et parallèles.

La précision des mesures de vitesses sera d'autant plus grande que la vitesse de déplacement de la surface sensible sera plus élevée. L'effort de tous les chercheurs qui utilisèrent cette méthode d'enregistrement a donc porté sur l'accroissement de la vitesse de rotation du tambour. Payman et Shepherd (34) réalisèrent un appareil permettant d'obtenir une vitesse de déplacement de 70 mètres-seconde. Bone et Fraser, dans leurs recherches sur la propagation des flammes dans les mélanges humides $2\text{CO} + \text{O}_2$, utilisèrent une vitesse linéaire du film de 190 mètres-seconde avec un objectif de 12,5 centimètres de distance focale. Mais l'emploi de vitesses aussi élevées rend difficile le maintien du film sur le tambour, tant à cause des remous d'air que de la force centrifuge. Payman et Woodhead publièrent en 1932 une étude complète de cette question (36).

La précision des mesures dépend aussi de la distance focale de l'objectif employé. L'image de la flamme, pour une même

vitesse de rotation du tambour, sera d'autant plus inclinée que la distance focale sera plus petite. Mais la qualité de l'image sera évidemment moins bonne, à cause de sa petitesse. Payman, effectuant des recherches sur la formation de l'onde explosive dans les mélanges gazeux, tenait beaucoup plus à la qualité de l'image qu'à la précision des mesures de vitesses. Il employait donc un objectif Teleros de 43 centimètres de distance focale, qui lui donna des clichés remarquables si l'on en juge par la qualité des reproductions publiées (33).

La deuxième chambre photographique que nous avons utilisée est surtout destinée à fournir des images de flammes très inclinées pour permettre d'avoir une grande précision dans les mesures de vitesses : elle comporte un tambour à grande vitesse tournant devant un objectif de faible distance focale. Le tambour, en duralumin, de 786 millimètres de circonférence, est monté en bout d'arbre sur un moteur électrique capable de lui imprimer une vitesse de rotation de 100 tours-seconde. Le film utilisé est la pellicule cinématographique normale, de 34,9 millimètres de largeur, non perforée. L'objectif est un Tessar Zeiss $f/3,5$ de 85 millimètres de distance focale, pourvu d'un obturateur Compur. Les négatifs obtenus sont agrandis dans le rapport linéaire $2/1$ au moyen d'un bon agrandisseur à objectif Zeiss et les épreuves permettent d'effectuer les calculs de vitesses avec la précision qu'aurait donnée un appareil muni d'un tambour tournant deux fois plus vite soit 200 tours-seconde, 156 mètres de vitesse de déplacement du film devant un objectif de distance focale double, sans comporter les ennuis résultant des effets de la force centrifuge sur le film. Naturellement, la qualité des clichés ainsi obtenus est inférieure à celle des photographies données par l'appareil utilisé par M. Laffitte.

Lorsque la flamme de la détonation des mélanges gazeux est suffisamment actinique, la seule lumière qu'elle émet permet d'obtenir d'excellents clichés. Mais nous avons rencontré de nombreux cas où la flamme de la détonation était trop pâle pour impressionner la surface sensible. Ceci a lieu pour tous les mélanges gazeux dilués et très voisins de la limite de détonation. Pour enregistrer le passage de l'onde explosive non actinique, nous avons employé l'installation mise au point par MM. Laffitte et Patry dont la description détaillée a été faite dans la thèse de ce dernier (32). Nous rappellerons simplement qu'elle consiste

à faire traverser le tube de détonation en cristal par un faisceau plan de rayons lumineux passant par l'axe de ce tube et convergeant sur l'objectif de l'appareil photographique. L'installation comporte (fig. 3) :

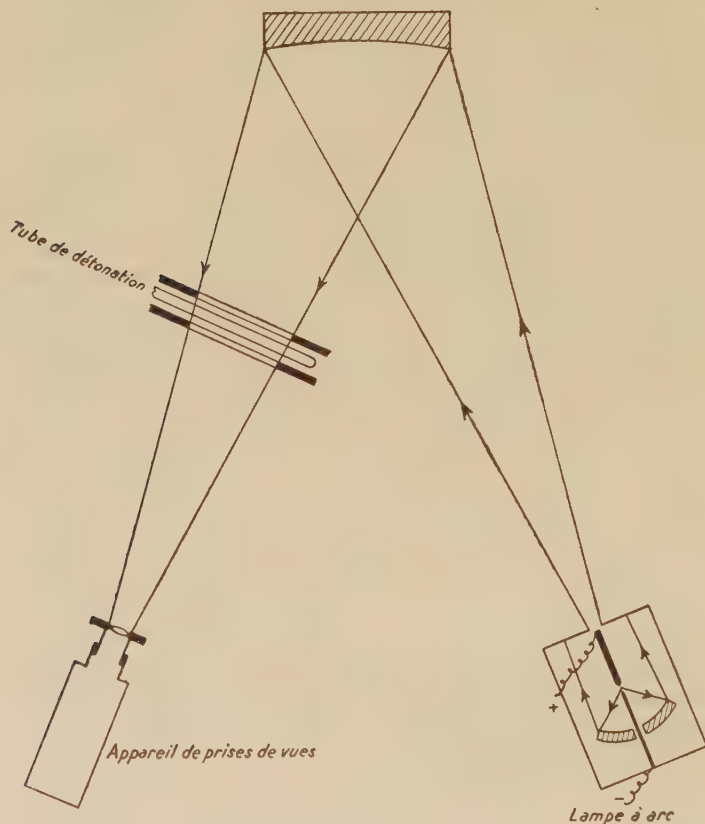


Fig. 3.

1° Une source lumineuse constituée par une lampe à arc Gaumont fonctionnant avec une intensité de 35 ampères sous 70 volts. Un miroir sphérique argenté sert de condenseur et renvoie la lumière sur un diaphragme de 2 centimètres de diamètre, percé dans un écran en tôle;

2° Un miroir de télescope en verre argenté, de 36 centimètres

d'ouverture et de 4 mètres de rayon de courbure, placé à 4 mètres de l'écran de la lampe à arc, renvoie la lumière de celle-ci sur l'objectif de l'appareil;

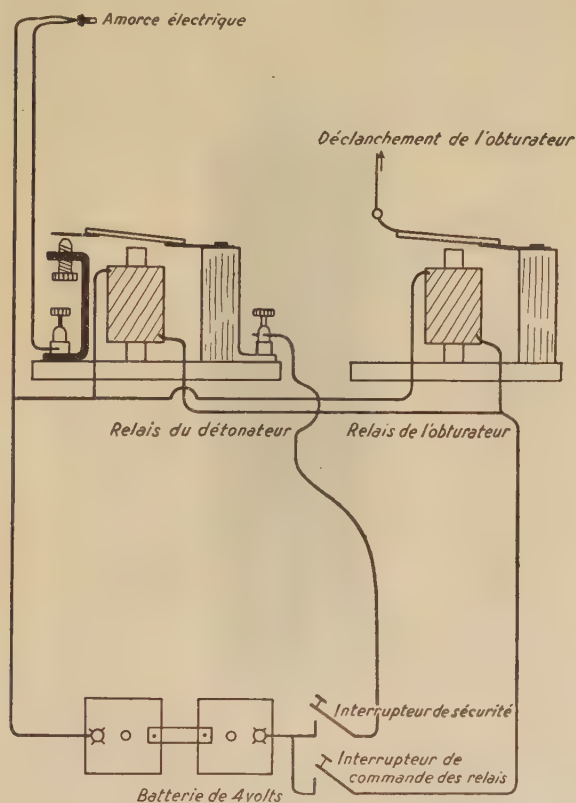


Fig. 4.

3° Un tréteau en acier, constitué par un rail boulonné sur deux supports, porte un système de deux fentes parallèles situées dans le plan passant par l'axe de rotation du tambour et l'axe du tube de cristal. Ce dernier est situé entre les fentes et parallèlement à elles. Il est éclairé sur une longueur de 18 centimètres environ et l'objectif ne peut recevoir que de la lumière ayant traversé le tube. Supposons qu'une onde de choc se propage

dans celui-ci. Sur son passage, la pression est très différente de celle qui régnait dans le tube l'instant d'auparavant. L'indice du milieu gazeux étant très modifié par l'accroissement de pression, les rayons lumineux qui arrivaient dans l'objectif sont déviés par le front de l'onde de choc. Le passage de cette dernière s'inscrit donc par un trait blanc très fin traversant en oblique la bande noire correspondant, en négatif, à l'éclairement de la lampe à arc. Naturellement, il est nécessaire que

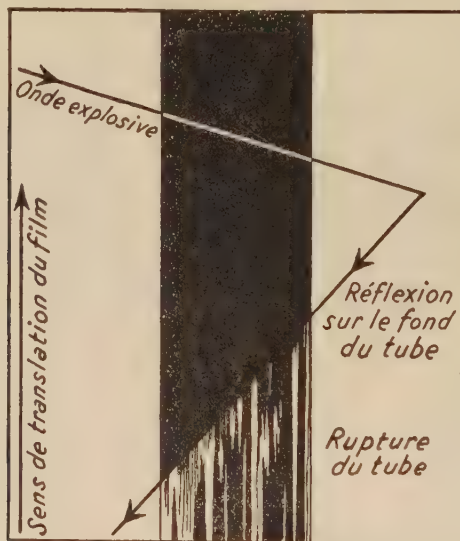


Fig. 5.

l'obturateur ne reste pas ouvert pendant plus de temps que n'en met le tambour pour effectuer un tour complet, sinon la lumière de la lampe à arc impressionnerait le film à l'endroit correspondant au passage de l'onde. D'où obligation de synchroniser l'ouverture de l'obturateur, réglé par exemple au $1/100^{\circ}$ de seconde, avec l'explosion de l'amorce électrique. Deux relais montés en parallèle sur une batterie de 4 volts permettent de résoudre ce problème (fig. 4), le premier ferme le circuit de la batterie sur l'amorce électrique et l'autre commande le déclencheur au moyen d'un fil. Le réglage se fait par tâtonnements en agissant sur la tension du fil et la distance des armatures au noyau des relais.

Appliquée à l'étude de la détonation des mélanges gazeux inactiniques, cette méthode nous a donné trois sortes de clichés caractéristiques :

1° Un trait blanc droit et net d'épaisseur uniforme, relativement peu incliné sur l'horizontale : onde explosive normale (fig. 5);

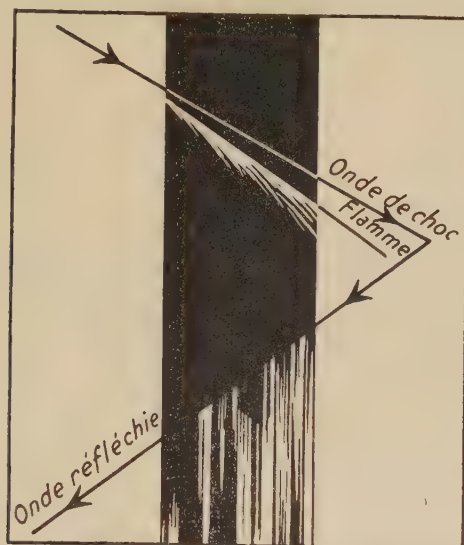


Fig. 6.

2° Un trait mince, moins clair et plus incliné que le précédent légèrement courbe, auquel fait suite, immédiatement en dessous une traînée claire assez floue et très incurvée : l'onde explosive, s'étant propagée normalement dans la partie métallique du tube de détonation, s'est détruite à l'entrée dans le tube de cristal en se scindant en une onde de choc et une flamme à vitesse de propagation rapidement décroissante. Ce type de photographie est fréquemment obtenu avec les mélanges très dilués (fig. 6);

3° Un trait extrêmement ténu, à peine visible, fortement oblique. On n'a ici que l'onde de choc de l'explosion de l'amorce électrique au sein d'un mélange trop dilué pour pouvoir détoner (fig. 7).

Le seul aspect de la photographie obtenue permet, aussitôt que la pellicule a été développée, de se rendre compte si l'on a obtenu ou non une détonation : dans le premier cas, on a enregistré le passage d'une onde explosive dont on peut connaître

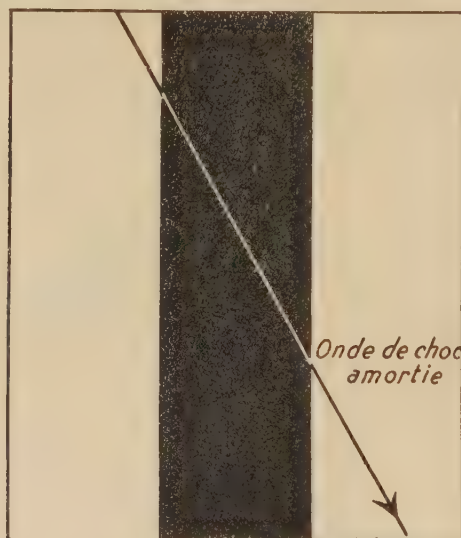


Fig. 7.

la vitesse de propagation de détonation. Dans le second, on sait seulement que le mélange gazeux employé peut détoner. Dans le dernier, on voit qu'il n'y a pas de propagation de détonation. On arrive ainsi rapidement, grâce à une méthode de fourchette, à déterminer les limites de concentrations entre lesquelles un mélange gazeux est apte à la détonation.

CHAPITRE II.

LIMITES DE DÉTONATION DES MÉLANGES À BASE D'HYDROGÈNE ET D'OXYDE DE CARBONE.

Généralités.

Les expérimentateurs qui ont étudié la combustion et la détonation ont donné, depuis une cinquantaine d'années, diverses interprétations du mécanisme de ces deux phénomènes. L'énormité de la différence des vitesses de propagation de ces deux processus a surtout attiré leur attention et tout leur effort porta dès lors à essayer d'édifier une théorie permettant de calculer à l'avance la vitesse de détonation des différents mélanges gazeux. Après les premiers essais dans cette voie, faits par Berthelot et Vieille, Dixon (17) essaya de comparer la vitesse des explosions à celle du son dans le même milieu à la température élevée à laquelle il se trouve porté par le passage de la flamme. De même que ses devanciers, Dixon obtint dans quelques cas une concordance remarquable entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience, mais sa théorie ne rend pas compte du mécanisme du phénomène et ne permet pas de prévoir la vitesse de détonation de tous les mélanges. Berthelot donna une interprétation de la combustion et de l'explosion : propagation par conductibilité thermique dans le premier cas, par compression adiabatique dans celui de la détonation.

Il donna le nom d'onde explosive à la réunion de la flamme et de l'ébranlement mécanique : ce n'est pas autre chose qu'une onde de choc entretenue par la transformation chimique qu'elle provoque dans le milieu qu'elle traverse.

Actuellement, deux théories s'affrontent : la plus ancienne est la théorie hydrodynamique de Chapman (16) et Jouguet (22) qui est aussi la plus rigoureuse : elle résulte de l'application des travaux d'Hugoniot (21) sur les ondes de choc à l'étude de l'onde explosive. Pour l'exposé détaillé de cette théorie, nous

renvoyons à l'ouvrage de M. Jouguet sur la *Mécanique des Explosifs* (Doin, Paris 1917). La plus récente est celle de Bernard Lewis, basée sur la conception des réactions en chaîne (30). Elle a le grand mérite de chercher à rendre compte des mécanismes moléculaires de propagation d'une couche à l'autre, au lieu de ne considérer, comme dans les théories précédentes, que la quantité de chaleur produite par la réaction globale et les capacités calorifiques des gaz avant et après la combustion. Elle admet que le choc entre un élément — le « porteur » — chargé d'une énergie d'activation, avec une molécule convenable engendre un produit dont la collision avec une nouvelle molécule libère un autre élément porteur de l'énergie résultant de la combinaison, et ainsi de suite. On peut, grâce à cette conception ingénieuse et séduisante, appuyée d'ailleurs sur le fait que les réactions en chaîne existent réellement, calculer à l'avance et très simplement la vitesse de détonation de nombreux mélanges gazeux et les résultats sont, dans l'ensemble, tout à fait concordants avec ceux tirés de l'expérience, du moins dans les cas simples. Pour le cas des mélanges dilués voisins des limites de détonation, cette théorie ne semble pas pouvoir s'appliquer mieux que la précédente, surtout lorsque le « diluant » est un gaz inerte tel que l'azote : les collisions non élastiques produites entre les molécules d'azote et les « porteurs » absorbent une quantité d'énergie impossible à évaluer.

Aucune des deux théories ne constitue une explication complète du mécanisme de la détonation, qui comporte encore un grand nombre d'inconnues. D'où la nécessité de faire appel à l'hypothèse dans des proportions telles que pratiquement les différentes interprétations données jusqu'à présent ne sont pas d'un grand secours.

Limites de détonation.

Berthelot avait observé en 1881 que si l'on prend un mélange gazeux explosif comme le mélange $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, et qu'on le dilue soit avec l'un de ses deux constituants, soit avec de l'azote, il existe une dilution au delà de laquelle l'onde explosive ne peut plus se former. Il donna à cette concentration le nom de *limite de détonation*, par analogie à la limite d'inflammabilité, concentra-

tion au delà de laquelle la propagation de l'inflammation dans un mélange gazeux devient impossible. Malheureusement ses travaux, s'ils démontrent qualitativement l'existence de cette limite ne comportent pas de résultats précis.

M. Jouguet a donné en s'appuyant sur la théorie hydrodynamique (22), une explication de la limite de détonation : on sait que, lorsque l'onde explosive se propage, les gaz qui viennent immédiatement derrière elle sont portés à une pression très élevée et se déplacent à une vitesse considérable. Ils compriment brusquement les gaz frais en avant de l'onde, ce qui élève la température de ceux-ci jusqu'à une valeur égale ou supérieure à leur point d'inflammation sans retard. On est donc conduit à penser qu'il faut pour que l'onde explosive se propage, qu'une onde de choc simple élevant brusquement des gaz frais, amène leur température à une valeur supérieure ou au moins égale à leur point d'inflammation sans retard. D'où la possibilité, si celui-ci est déterminé, de calculer la limite de détonation au moyen de la théorie des ondes de choc sans transformation chimique de Hugoniot.

Le travail le plus important paru jusqu'ici sur cette question est celui de Wendlandt (40). Sa méthode d'étude est théoriquement simple et séduisante. Elle consiste à essayer des mélanges gazeux de concentrations bien connues en procédant de la manière suivante : le mélange est introduit dans un tube de détonation rectiligne d'environ 6 à 7 mètres de longueur. On provoque l'onde explosive ou l'onde de choc dans le mélange au moyen d'un « détonateur » à gaz tonnant allumé par une étincelle électrique. Par une méthode chronographique, on mesure en deux portions du tube la vitesse de propagation de l'onde : d'abord au voisinage du détonateur, puis à quelques mètres de distance. Si le mélange étudié a été le siège d'une détonation, les deux mesures prises simultanément concordent, vu la constance de la vitesse de propagation. S'il n'y a eu qu'une onde de choc, celle-ci n'étant pas entretenue s'amortit rapidement et les résultats des deux mesures divergent (fig. 8).

En portant sur un graphique les concentrations en gaz combustible en abscisse et les vitesses en ordonnée, on a une courbe qui se dédouble en un point dont l'abscisse représente la concentration à partir de laquelle la détonation ne se propage plus. En ce point la tangente à la courbe est presque verticale. Il en résulte

qu'à une faible variation dans la concentration du mélange correspond une variation considérable de la vitesse de propagation. Par suite, cette dernière est fort difficile à connaître à la limite, tandis que la limite de concentration est aisée à trouver. Si l'on veut également déterminer la vitesse-limite, l'expérience seule ne peut suffire pour cette raison.

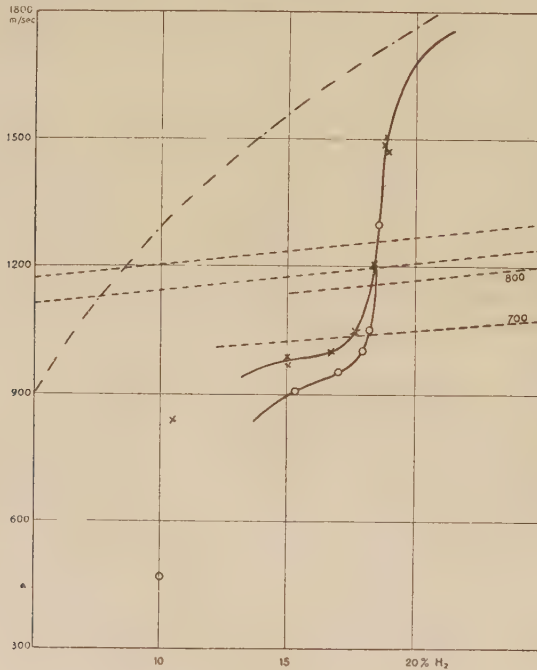


Fig. 8.

- ○ Observations faites loin de la zone d'allumage.
- × × Observations faites près de l'allumage par gaz tonnant.
- Onde de choc calculée en tenant compte, à partir des mesures faites dans l'air, de la différence des densités et dans le cas où elle traverserait le mélange gazeux sans transformation chimique.
- Courbe théorique de Jouguet dans le cas d'une transformation chimique complète.

Le calcul selon la méthode hydrodynamique ne permet pas non plus de déterminer cette vitesse car la théorie suppose que la combustion se fait entièrement sur le front de l'onde explosive. Or il n'en est rien en pratique car la vitesse de réaction a considérablement diminué, du fait de l'abaissement de la température de combustion consécutif à la dilution du mélange. Il en

résulte que dans cette zone de concentrations, la courbe des vitesses calculées par la méthode de Jouguet passe bien au-dessus de celle obtenue expérimentalement. Wendlandt a pu déterminer rigoureusement la vitesse limite en conjuguant ses résultats expérimentaux, desquels il tire la concentration limite, avec les valeurs tirées du calcul des vitesses d'ondes de choc d'énergie suffisante pour porter le mélange qu'elle traverse à sa température d'inflammation sans retard. A l'aide des données tirées des travaux de Nernst et de Falk sur les points d'inflammation des mélanges gazeux, Wendlandt a pu déterminer les vitesses et les concentrations aux limites inférieures de détonation des mélanges hydrogène-air et oxyde de carbone-oxygène.

1° Mélanges hydrogène-oxygène.

Berthelot, puis Dixon ont déterminé les vitesses de détonation des mélanges en proportions définies d'hydrogène et d'oxygène : les propriétés physiques et chimiques de ces deux gaz étant parfaitement connues, il était facile avec toutes les données que l'on possède sur eux, de calculer les vitesses théoriques de détonation et de comparer les résultats du calcul avec ceux de l'expérience. La formule que Berthelot a utilisée pour le calcul est celle de Clausius : la vitesse de détonation est proportionnelle à la racine carrée du rapport de la température absolue atteinte dans l'explosion à la densité, rapportée à l'air, des produits de la combustion :

$$\theta = 29,354 \sqrt{\frac{T}{d}}$$

Le tableau suivant compare les résultats obtenus par la théorie de Berthelot avec ceux déduits, comme l'indique Dixon, du calcul de la vitesse du son dans les gaz brûlés, à la température de détonation :

MÉLANGE.	H ² + O.	H ² + O.	H ² + O.	H ² + O.	H ² + O ² .	H ² + O ² .	H ² + O ² .
	H ² p. 100 = 88,8.	H ² p. 100 = 85,7.	H ² p. 100 = 80.	H ² p. 100 = 66,6.	H ² p. 100 = 50,0.	H ² p. 100 = 33,3.	H ² p. 100 = 25,0.
θ	3.028	3.061	3.055	2.900	2.252	1.730	1.476
Vitesse du son.	3.516	3.571	3.585	3.416	2.650	2.024	1.718
Vitesse réelle. (Dixon.)	3.532	3.527	3.268	2.821	2.328	1.927	1.707

Ce tableau montre bien que la concordance entre les chiffres théoriques et ceux de l'expérience n'est pas toujours très bonne.

A l'aide des mesures de vitesses très précises, faites par Dixon, il est possible de tracer la courbe dans presque tout le domaine de détonation (fig. 9). Dès le début de ce travail nous avons cherché à déterminer les limites de ce domaine. Nos premiers essais, faits

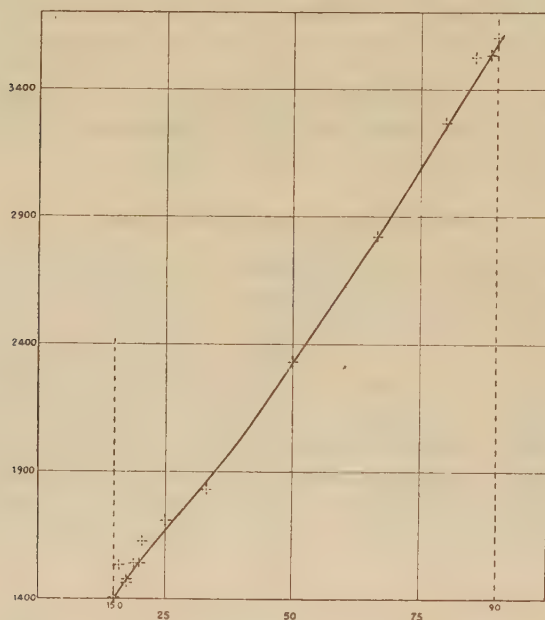


Fig. 9.

en préparant les mélanges dans des gazomètres Sainte-Claire-Deville et en séchant les gaz entre ces récipients et le tube de détonation ne nous avaient pas permis de donner ces limites avec toute la précision nécessaire. Nous avons donné comme concentration limite inférieure 20 p. 100 d'hydrogène dans le mélange. Des expériences plus récentes nous permirent de la situer entre 14,9 p. 100 et 15 p. 100 d'hydrogène.

Nous ferons remarquer à ce propos que la précision avec laquelle nous pouvons déterminer la position de la limite de détonation dépend essentiellement de la nature du mélange gazeux et spécialement de la contraction relative qu'il subit au cours de sa combustion dans l'eudiomètre. Dans le cas des mélanges d'hydrogène et

d'oxygène à faible teneur en hydrogène, cette dernière est égale aux deux tiers de la contraction et la précision donnée par l'analyse eudiométrique est excellente. Elle est encore bien meilleure lorsque l'on veut déterminer la proportion d'oxygène dans un mélange voisin de la limite supérieure de détonation, c'est-à-dire à forte teneur en hydrogène, car la contraction est alors égale au triple du volume occupé par l'oxygène dans l'eudiomètre avant la combustion.

Le tableau qui suit rassemble les résultats de nos essais pour la détermination des limites du domaine de détonation de ces mélanges.

11 ^e p. 100.	14,9.	15,0.	16,0.	17,5.	18,8.	20,0.	89,0.	89,9.	90,4.
Vitesses ...	pas d'onde	1.498 1.404	1.543 "	1.478 1.462	1.540 "	1.538 1.626	3.623 3.613	3.597 —	pas d'onde

Les limites de détonation pour les mélanges d'hydrogène et d'oxygène sont donc voisines de 15 p. 100 pour la limite inférieure et 90 p. 100 pour la limite supérieure.

L'hydrogène et l'oxygène utilisés pour nos expériences venaient directement de l'industrie. L'impureté principale de l'hydrogène électrolytique est de l'oxygène, à une teneur variant de 1 à 2 p. 100 suivant l'état des électrodes qui servirent à la préparation. L'oxygène comprimé renferme environ 1 p. 100 d'azote.

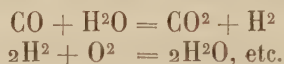
2^e Mélanges oxyde de carbone-oxygène.

Berthelot détermina le premier la vitesse de détonation du mélange stœchiométrique sec $2\text{CO} + \text{O}^2$ et la trouva égale à 1.089 mètres-seconde. Dixon reprit ces essais et définit l'influence de teneurs croissantes en vapeur d'eau sur la vitesse de détonation de ce mélange. Le tableau ci-dessous réunit les résultats obtenus à ce sujet :

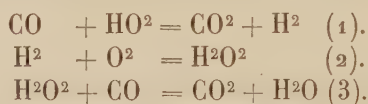
$2\text{CO} + \text{O}^2$ à 760 millimètres.

Bien sec.	Sec.	Saturé à 10°.	Saturé à 20°.	Saturé à 28°.	Saturé à 35°.
1.264	1.305	1.676	1.703	1.713	1.738
Saturé à 45°.	Saturé à 55°.	Saturé à 65°.	Saturé à 75°.		
1.693	1.666	1.526	1.266		

On voit que pour la saturation en vapeur d'eau à 35°, il y a un maximum de vitesse, ce qui correspond à peu près à une teneur de 5,8 p. 100 en vapeur d'eau. Dixon avait d'ailleurs constaté que si l'on faisait sécher un mélange $2\text{CO} + \text{O}^2$ pendant plusieurs mois sur de l'anhydride phosphorique, il devenait ininflammable à l'étincelle électrique. Dixon supposa que la vapeur d'eau agissait comme un catalyseur de la combustion de l'oxyde de carbone :



Diverses interprétations de ce fait furent proposées par différents auteurs : Traube et Mendéléeff supposent qu'il y a eu formation intermédiaire de peroxyde d'hydrogène :



Mais la valeur de cet argument est diminuée par le fait que les mélanges bien secs de bioxyde d'azote et de CO ont tout autant de difficultés à s'allumer que le mélange $2\text{CO} + \text{O}^2$. De même pour le mélange d'oxyde de carbone et d'ozone.

Les expériences récentes de Bone, Newitt et Townend montrèrent que l'énergie de l'étincelle d'allumage jouait un rôle considérable dans l'inflammation du mélange $2\text{CO} + \text{O}^2$ sec. Il faut une étincelle de capacité d'autant plus forte que le mélange est plus sec, car la rigidité diélectrique du milieu gazeux séparant les électrodes devient alors très grande. Toute cette question est exposée en détail dans l'ouvrage de ces auteurs auquel nous renvoyons (*Flame and Combustion in Gases*, Longmans, Green and Co, London, 1927).

Campbell, Whitworth et Woodhead (15) établirent la courbe complète des vitesses de détonation des mélanges humides d'oxyde de carbone et d'oxygène, mais sans en déterminer les limites. Ces déterminations furent faites en employant la méthode photographique, rendue utilisable par l'intense lumière émise par la flamme de la détonation de ces mélanges. Leur tube avait un diamètre intérieur voisin de 15 millimètres. Comme dans presque toutes les courbes de vitesses, la leur présente un maximum, décalé vers les concentrations élevées en oxyde de carbone par rap-

port à la composition stœchiométrique, et dont la valeur est 1.770 mètres-seconde pour une concentration d'environ 76 p. 100 en CO.

En 1931, Bone et Fraser (6) avaient effectué les mêmes mesures mais en employant des tubes de diamètres intérieurs différents : 13 millimètres pour l'un, 25 millimètres pour l'autre. Les courbes de vitesses obtenues dans ces deux tubes ne coïncidaient pas alors que dans le cas des mélanges oxyhydriques, les valeurs obtenues par Dixon dans des tubes de 9 et 6 millimètres sont sensiblement les mêmes. Avec le tube de 13 millimètres, Bone et Fraser obtinrent un maximum de vitesse de 1.800 mètres-seconde à la concentration de 75,6 p. 100 de CO. Avec celui de 25 millimètres, ce maximum atteint 1.870 mètres pour la même composition du mélange. En poursuivant leurs essais, ils constatent qu'il est impossible d'obtenir la détonation des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène dans un tube de diamètre intérieur inférieur à 3,6 millimètres. Ces résultats, en contradiction flagrante avec tout ce que l'on admettait jusqu'ici sur l'indépendance de la vitesse de l'onde explosive vis-à-vis de la section du tube dans lequel elle se propage, furent confirmés l'année suivante par Campbell, King, Whitworth (13). Ces auteurs, étudiant l'action des variations de diamètre intérieur du tube de détonation sur la vitesse de l'onde explosive dans différents mélanges gazeux, montrèrent que la même constatation pouvait être faite avec d'autres gaz que l'oxyde de carbone.

L'amorçage de l'onde explosive dans les mélanges d'oxygène et d'oxyde de carbone présente une particularité : M. Le Chatelier montra que si l'on emploie, pour provoquer la détonation du mélange $2\text{CO} + \text{O}_2$, une amorce de fulminate de 0 gr. 75, l'onde explosive ne prend pas naissance parce que l'onde de choc produite par cette charge est trop rapide pour pouvoir être suivie par la flamme du mélange gazeux, qui reste en arrière et s'éteint. Au contraire, une amorce de 0 gr. 05 de fulminate provoque régulièrement la détonation.

Enfin nous citerons une autre propriété remarquable de ces mélanges : toutes les photographies de leur détonation faites selon la méthode de Mallard et Le Chatelier présentent un aspect *strié* : le passage du front de l'onde explosive, au lieu d'être enregistré par une droite, laisse sur la surface sensible une sinusoïde très régulière. Nous reviendrons ultérieurement sur les descriptions et les interprétations données de ce phénomène.

La limite inférieure de détonation de ces mélanges a été déterminée par Wendlandt. Elle se trouve entre 38 et 39 p. 100 d'oxyde de carbone (vers 38,4 p. 100). En vue de comparer notre méthode à celle qu'il a employée, nous avons fait quelques essais qui nous permettent de situer cette limite entre 38,0 et 38,3 p. 100. Nos résultats et les siens sont donc très voisins.

Nous avons essayé de déterminer la limite supérieure de détonation de ces mélanges. Saturés d'humidité à la température ambiante (17°) ils détonent jusqu'à la teneur de 90 p. 100 en CO. La vitesse de propagation est alors de 1.473 mètres-seconde. Séchés par passage dans des laveurs à acide sulfurique concentré et dans des tubes à anhydride phosphorique, ces mélanges ne détonent plus pour une concentration en oxyde de carbone supérieur à 83 p. 100, même sous l'excitation d'une amorce de 0 gr. 1 de fulminate. Ces résultats sont à rapprocher des travaux de Dixon sur l'importance de la vapeur d'eau dans la réaction explosive de l'oxyde de carbone et de l'oxygène.

3° Étude du mélange ternaire hydrogène-oxyde de carbone-hydrogène.

Dans cette série d'expériences, nous avons fait des mesures de vitesse de détonation avec des mélanges de parties égales d'hydrogène et d'oxyde de carbone additionnés de quantités variables d'oxygène. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau suivant et portés sur la courbe (fig. 10).

(H ² + CO). p. 100.	17.	17,2.	19,7.	24,0.	25,0.	29,0.	31,0.	34,0.	44,0.
Vitesses....	P. O..	O. D..	1.560 1.546	1.620 "	1.655 1.634	1.693 1.703	1.725 1.745	1.827 1.793	1.897 "
(H ² + CO). p. 100	55,5.	68,0.	76.	80.	85.	89.	90.	90,4.	
Vitesses....	2.010 "	2.136 "	2.213 "	2.325 "	2.340 "	2.175 2.150	2.056 1.987	" "	

Cette courbe présente un maximum de vitesse vers 85 p. 100 en (H² + CO). Elle est rectiligne dans sa plus grande partie.

Les limites du domaine de détonation sont : 17,2 et 90 p. 100, ce qui montre qu'il n'y a pas dans ce mélange ternaire additivité des limites de détonation des mélanges oxyhydriques et oxygène-

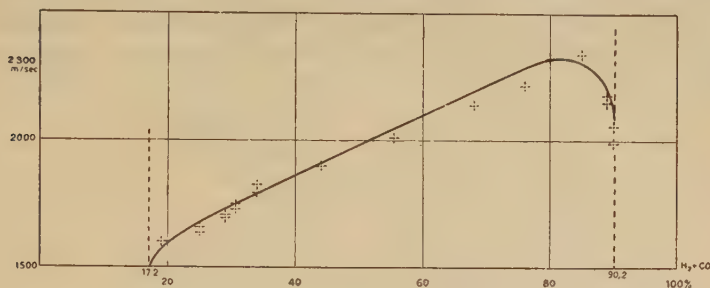


Fig. 10.

oxyde de carbone. Il semble au contraire, surtout pour la limite inférieure, que l'hydrogène impose les siennes aux mélanges dans la composition desquels il entre.

4° Mélanges hydrogène-air.

Dixon a étudié l'influence d'additions de quantités croissantes d'azote au mélange $2H^2 + O^2$ sur la vitesse de propagation de l'onde explosive à travers celui-ci; la même série d'essais faite avec de l'oxygène au lieu d'azote donne, pour la même proportion de diluants différents, des vitesses nettement inférieures. La théorie des réactions en chaîne, faisant entrer en jeu la masse des molécules gazeuses, permet d'interpréter ce fait : l'azote étant un peu plus léger que l'oxygène absorbe moins d'énergie lors des collisions avec les « porteurs » de la réaction explosive de l'hydrogène avec l'oxygène. Le tableau ci-dessous reproduit les résultats de Dixon :

MÉLANGES.	$2H^2 + O^2$	$2H^2 + O^2 + O^2$	$2H^2 + O^2 + 3O^2$	$2H^2 + O^2 + 5O^2$	$2H^2 + O^2 + 7O^2$	(1)
Vitesse moyenne.	2.821	2.328	1.927	1.707	1.281	
MÉLANGES.	$2H^2 + O^2$	$2H^2 + O^2 + N^2$	$2H^2 + O^2 + 3N^2$	$2H^2 + O^2 + 5N^2$	$2H^2 + O^2 + 7N^2$	(2)
Vitesse moyenne.	2.821	2.426	2.055	1.822	Pas d'onde	

Le mélange à combustion complète d'hydrogène avec l'air correspond à la composition $2H^2 + O^2 + 4N^2$. D'après le tableau (2) il doit détoner. Wendlandt a pu déterminer la limite inférieure de détonation des mélanges hydrogène-air, située entre 18,3 et 18,8 p. 100 d'hydrogène. Nous avons situé la limite supérieure entre 58,5 et 59 p. 100 et établi la courbe de vitesses

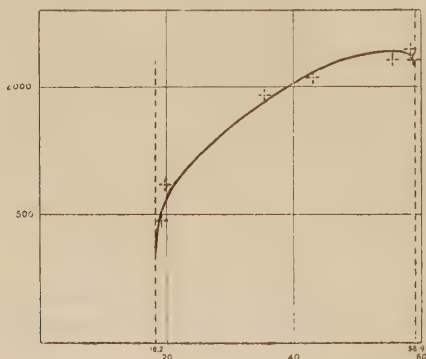


Fig. 11.

dans tout le domaine de détonation (fig. 11). Le tableau suivant rassemble nos résultats reportés sur la courbe.

H ² p. 100.	18,3.	18,8.	19,6.	28,5.	35,5.	43,1.	53,8.	55,8.	57,4.	58,3.	58,8.
Vitesses en m/sec. . .	"	1.482	1.620	1.900	1.967	2.033	2.086	2.105	2.145	2.145	2.105
	Wendlandt										

5° Mélanges hydrogène-oxyde de carbone-air.

Par analogie avec ce qui a été fait avec l'oxygène comme comburant, nous avons établi la courbe des vitesses de détonation de parties égales d'hydrogène et d'oxyde de carbone en proportions variables avec l'air :

CO + H ² p. 100.	18,9.	19,1.	20,0.	22,5.	25,2.	28,5.	35,6.	40,7.	44,6.	47,1.	50,8.	57,8.	58,4.	58,7.
Vitesses en m/s.	"	1.488	1.580	1.649	1.668	1.754	1.759	1.757	1.825	1.788	1.730	1.712	1.690	"
	"	1.522	1.607	1.645	1.685	1.757	"	"	"	"	"	"	"	"

Les expériences faites par Wendlandt sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'air ont montré que ceux-ci ne pouvaient être que le siège de détonations instables, sans formation d'ondes explosives véritables. L'on voit par le tableau ci-dessus et la courbe de la figure 12 que l'addition d'hydrogène au mélange d'oxyde de carbone et d'air lui donne le même domaine de détonation que le mélange d'hydrogène et d'air vu précédemment : la limite infé-

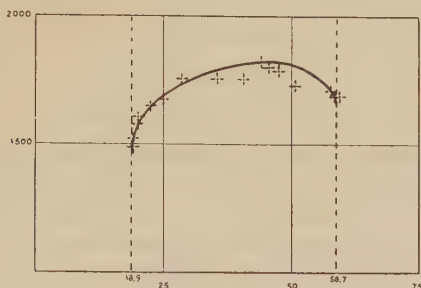


Fig. 12.

rieure est comprise entre 18,9 et 19,1 p. 100, la limite supérieure entre 58,4 et 58,7 p. 100. Seul le maximum de vitesse a lieu pour la concentration correspondant à la plus grande vitesse de propagation observée par Wendlandt dans le mélange air-oxyde carbone : aux environs de 44 p. 100. Ici encore, l'hydrogène impose ses limites de détonation aux mélanges auxquels il est incorporé.

6° Mélanges ammoniac-oxygène.

Dixon a déterminé la vitesse de détonation du mélange stœchiométrique $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$, ainsi que Berthelot, qui en fit le calcul. Nous avons établi la courbe dans tout le domaine des détonations. Ce travail a été facilité par la grande luminosité de la flamme de ces mélanges, qui sont actiniques dans presque toute leur zone d'explosibilité. Les hachures qui figurent en dessous de la courbe (fig. 13) représentent les concentrations des mélanges non lumineux. Les limites de détonation sont comprises entre 25,0 et 25,4 p. 100 d'ammoniac pour la limite inférieure, entre 75,4 et 76,0 p. 100 d'ammoniac pour la limite supérieure. Ces mélanges sont aptes à

donner l'onde explosive dans un vaste domaine de concentrations. Le tableau suivant et la courbe (fig. 13) rassemblent nos résultats :

NH ³ p. 100.	25,0.	25,4.	25,5.	26,0.	30,0	40.	45.	50.	55.
Vitesses en m/sec. ..	"	{ 2.128 2.021	2.086 "	1.910 "	2.004 "	2.041 "	2.140 "	2.238 "	2.342 (p)
NH ³ p. 100.	60.	65.	68.	72.	73.	75,3.	75,4.	75,5.	
Volumes en m/sec. ..	2.470 "	2.496 "	2.443 "	2.320 "	2.596 "	2.935 "	2.982 "	" "	

On remarquera que, à l'inverse de ce qu'il se passait pour les mélanges examinés précédemment, les vitesses subissent un accroissement considérable au voisinage des limites de détonation. Nous ne pouvons donner aucune interprétation de ce fait, mais

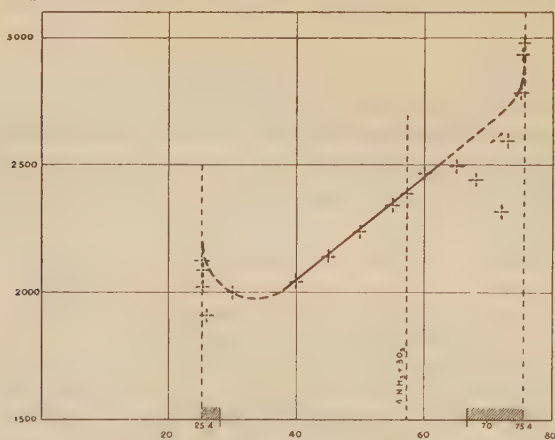


Fig. 13.

nous rappelons que l'humidité joue un rôle important dans la combustion des mélanges d'ammoniac et d'air ou d'oxygène. Il n'est pas impossible que, de même que dans le cas des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, il y ait, en présence de traces d'humidité, un mécanisme différent de combustion.

Les clichés obtenus avec ces mélanges présentent des stries extrêmement nettes dans tout le domaine de détonation.

CHAPITRE III.

LIMITES DE DÉTONATION DES MÉLANGES À BASE D'HYDROCARBURES.

Berthelot, le premier, mesura la vitesse de propagation de l'onde explosive dans les mélanges stœchiométriques de carbures et d'oxygène : ses essais portèrent sur le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène. Dixon fit les mêmes déterminations sur les mélanges de carbures et d'oxygène en proportions définies (17). En 1923 Payman et Walls (35) établirent la courbe de vitesses de détonation des mélanges de méthane et d'oxygène; aucune limite de concentration ne fut déterminée avec précision.

Ayant eu à notre disposition du propane et du butane liquides nous avons pu établir les courbes de vitesses de ces gaz en mélange avec l'oxygène. De même que l'hydrogène et l'oxyde de carbone, ils étaient préalablement desséchés sur de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique.

1° Mélanges propane-oxygène.

La limite inférieure de détonation est située entre 3,0 et 3,2 p. 100 de propane dans l'oxygène; la limite supérieure est située entre 36,9 et 37,0 p. 100. La courbe présente une portion rectiligne entre la limite inférieure et la vitesse maxima, qui a lieu pour la concentration de 30 p. 100 environ, et est égale à 2.640 mètres-seconde. Ces mélanges sont très lumineux entre 5 p. 100 et 34 p. 100 de propane et leur détonation est très violente surtout aux environs de la limite supérieure. Les photographies présentent un aspect strié de 3,1 à 5 p. 100, puis de 29 à 37 p. 100. Le tableau et la courbe de la figure 14 rassemblent les résultats des mesures de vitesses.

C^3H^8 P. 100.	3,1.	3,2.	3,3.	4,1.	5,0.	6,0.	8,0.	10,0.	14,0.
Vitesses en m/sec. ...	"	1.587	1.638	1.758	1.836	1.923	2.013	2.059	2.258

C^3H^8 P. 100.	16,6.	24,0.	29,0.	31,0.	34,0.	36,0.	36,9.	37,0.	
Vitesses en m/sec. ...	2.336	2.598	2.606	2.648	2.537	2.380	2.210	"	

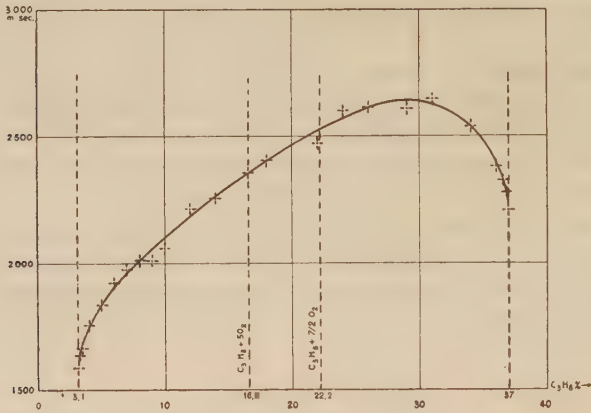


Fig. 14.

2° Mélanges isobutane-oxygène.

Nous avons obtenu avec ces mélanges une courbe très analogue à la précédente. La partie rectiligne présente une pente plus forte et le maximum de vitesse, voisin de 2.600 mètres-seconde, se trouve vers 22 p. 100 d'isobutane. La limite inférieure est située entre 2,7 et 2,9 p. 100, la limite supérieure entre 31,3 et 31,4 p. 100. Comme pour les mélanges propane oxygène, les détonations sont très violentes et très actiniques, et les photographies présentent des stries au voisinage des limites. Le tableau suivant et la courbe de la figure 15 rassemblent nos résultats.

C^4H^{10} P. 100.	2,8.	2,9.	3,1.	4,0.	9,0.	13,3.	16,0.	18,0.	20,0.
Vitesses en m/sec. ...	"	1.595	1.622 1.678	1.802	2.147	2.225	2.438	2.546	2.613
C^4H^{10} P. 100.	22,0.	24,0.	26,0.	28,0.	29,3.	31.	31,2.	31,3.	31,4.
Vitesses en m/sec. ...	2.596	2.568	2.570	2.465	2.465	2.352 2.274	2.250	2.188	"

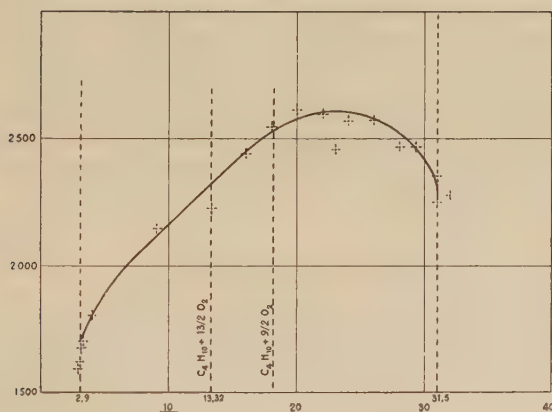


Fig. 15.

3° Mélanges explosifs à base d'acétylène.

La caractéristique principale de l'acétylène est d'être un composé fortement exothermique. La chaleur de formation, qui est considérable, ajoutera dans l'explosion ses effets à ceux de la chaleur provenant de la combustion des éléments constituant la molécule d'acétylène. Berthelot et Vieille (*C. R.*, 98, 601, 1884) montrèrent d'ailleurs que ce gaz à l'état pur était explosif si la pression initiale avait une valeur suffisante. Leurs essais de mesures de vitesses sous des pressions variant de 5 à 30 kilogrammes par centimètre carré leur donnèrent les résultats suivants :

Pression initiale.....	5.	10.	12.	15.	20.	30 kgs/cm ² .
Vitesse en m/sec.....	1.050	1.100	1.280	1.320	1.500	1.600

L'étude des mélanges d'air ou d'oxygène avec l'acétylène doit donc présenter un certain intérêt, tant à cause des applications à l'éclairage et à la soudure qu'en raison de la formation fortement endothermique de l'acétylène.

Nous avons effectué des mesures de vitesses avec ces mélanges, en utilisant le gaz fourni industriellement en dissolution dans l'acétone et en le purifiant de la façon suivante : le gaz était d'abord débarrassé de l'acétone par passage dans des laveurs à bisulfite de sodium, puis l'anhydride sulfureux entraîné était arrêté par de la potasse concentrée. Les autres impuretés (PH³, AsH³, etc.) de l'acétylène étaient arrêtées par des laveurs contenant des solutions de nitrate d'argent et de permanganate de potassium. Enfin le gaz était séché sur du chlorure de calcium.

a. MÉLANGES ACÉTYLÈNE-OXYGÈNE.

Quelques mélanges en proportions définies d'acétylène et d'oxygène furent étudiés par Dixon. Payman et Walls en 1923, Campbell, King et Whitworth en 1932 établirent la courbe de détonation des mélanges de 4 à 60 p. 100 d'acétylène dans l'oxygène (13). Le tableau qui suit réunit les résultats obtenus par ces auteurs :

C ² H ² p. 100.	5,5.	6,2.	7,1.	8,3.	9,1.	10,0.	12,5.	14,2.
Vitesse en m/ sec.	1.645 "	1.690 "	1.760 "	1.820 "	1.850 "	1.900 "	1.970 "	1.950 "
C ² H ² p. 100.	16,6.	20.	25.	28,5.	40.	50.	60.	66,6.
Vitesse en m/ sec.	2.090 "	2.190 "	2.310 2.220	2.482 2.391	2.716 "	2.920 2.961	2.510 "	2.161 "

Les limites n'ayant pas été déterminées, la courbe des vitesses n'était donc pas établie dans tout le domaine de détonation. Nos essais nous ont permis de situer la limite inférieure entre 3,5 et 3,6 p. 100 d'acétylène, la limite supérieure entre 92 et 93 p. 100. Nous avons fait les mesures de vitesse pour un certain nombre de mélanges compris entre 66,6 et 93 p. 100.

C ² H ² p. 100.	3,5.	3,6.	3,8.	4,0.	70,0.	75,0.	80.	85.	87.	90.	91.	92.	93.
Vitesses en m/sec.	"	1.607	1.482	1.512	2.210	2.117	2.144	2.083	2.063	1.923	2.186	2.430	"

La courbe obtenue par le report de ces différents résultats est intéressante (fig. 16). Elle montre nettement que le maximum

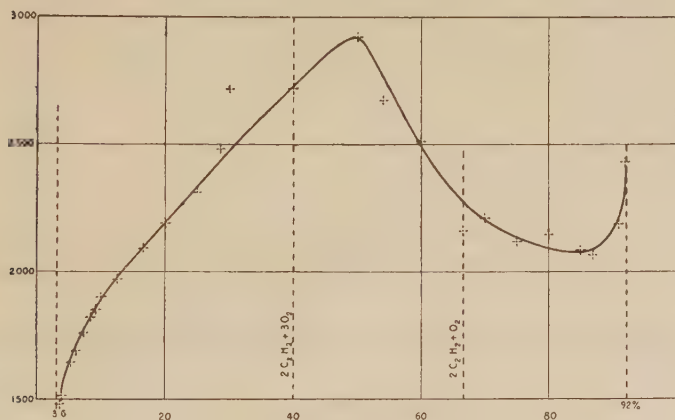


Fig. 16.

de vitesse est proche de la composition correspondant à la combustion en oxyde de carbone et eau :



La courbe redescend ensuite rapidement, passe par un minimum et remonte. Cette partie du graphique doit correspondre à un mode de combustion tout à fait différent. Dans les mélanges riches en acétylène, une petite partie du gaz doit détoner par combustion

avec l'oxygène en servant d'amorce à la détonation par décomposition de la molécule d'acétylène.

b. MÉLANGES ACÉTYLÈNE-AIR.

Ces mélanges n'avaient pas été étudiés jusqu'ici. Nous avons déterminé la limite inférieure de détonation qui est comprise entre 4,0 et 4,2 p. 100 d'acétylène dans l'air et la limite supérieure qui se trouve entre 50 et 51 p. 100. Quelques mesures de vitesses ont été faites dans l'intervalle pour définir la forme de la courbe (fig. 17).

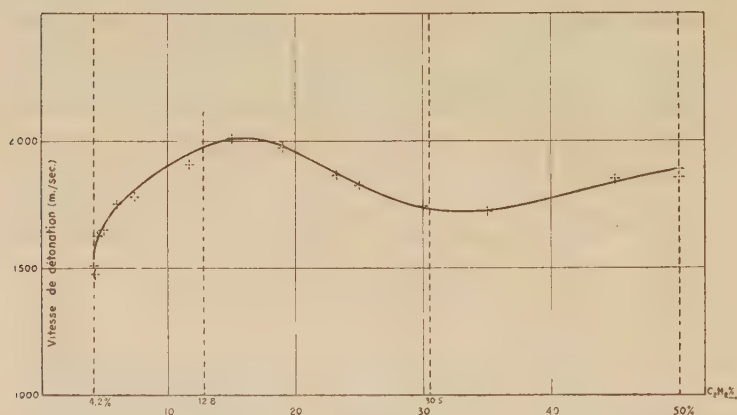


Fig. 17.

C_2H_2 p. 100.	4,0.	4,2.	4,3.	4,5.	5,0.	6,0.	7,4.	11,8.	15.
Vitesses en m/sec. . .	"	1.509	1.474	1.625	1.650	1.754	1.779	1.908 (n)	2.011
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
C_2H_2 p. 100.	19.	22,6.	25.	30.	35.	40.	45.	50.	51.
Vitesses en m/sec. . .	1.971	1.868	1.827	1.743	1.722	1.773	1.852	1.887	"
	"	"	"	"	"	"	"	1.854	"

Celle-ci présente les mêmes caractéristiques que la précédente.

La composition correspondant au minimum de vitesse avoisine celle qui répond à l'équation :



Les mélanges à base d'acétylène sont caractérisés par l'étendue de leur domaine d'explosion, la puissance des effets mécaniques produits par leur détonation et l'intense luminosité de celle-ci, notamment dans les mélanges riches en combustible, à cause de la quantité de carbone libéré. Les clichés obtenus présentent des stries dans tout le domaine de détonation des mélanges acétylène-air et dans les parties extrêmes du domaine des mélanges oxy-acétyléniques.

4° Mélanges explosifs à base d'éther.

La grande tension de vapeur de l'éther permettant de préparer avec ce corps des mélanges gazeux dans une zone de concentrations assez étendue nous a permis de faire quelques essais. Dixon, Higgins et Harwood (Imp. Motor Trans. Conf. 1920) ont fait des mesures de vitesses avec des mélanges en proportions définies d'éther et d'oxygène, mais sans indiquer la manière dont ils procédaient à la préparation de ceux-ci. Ils montrèrent également que les mélanges d'éther et d'air étaient aptes à la détonation.

Nous avons déterminé les limites du domaine de détonation des mélanges éther-air et la limite inférieure des mélanges éther-oxygène. La limite supérieure de ceux-ci, paraissant se trouver dans une zone de concentration correspondant à des tensions voisines de celle de la vapeur saturante à température ordinaire, n'a pu être définie.

a. ÉTHER-OXYGÈNE :

La limite inférieure est située entre 2,6 et 2,7 p. 100 d'éther. Le tableau groupe nos résultats et ceux de Dixon et de ses collaborateurs (courbe fig. 18).

C ⁴ H ¹⁰ p. 100.	2,6.	2,7.	2,9.	3,0.	3,2.	9,1.	14,3.	20.	23.	26.	29.	33,3.	35.	40.
Vitesse...	•	1.553	1.602	1.632	1.697 (D.)	2.140 (D.)	2.400 (D.)	2.542 (D.)	2.520	2.555	2.406	2.212 (D.)	2.428	2.323

b. ÉTHER-AIR :

Ces mélanges ne détonent que dans un domaine de concentrations très restreint : de 2,7-2,8 à 4,5-4,6 p. 100 d'éther dans l'air. La détonation, très peu actinique, produit des effets mécaniques assez puissants et les clichés obtenus présentent des stries dans tout le domaine.

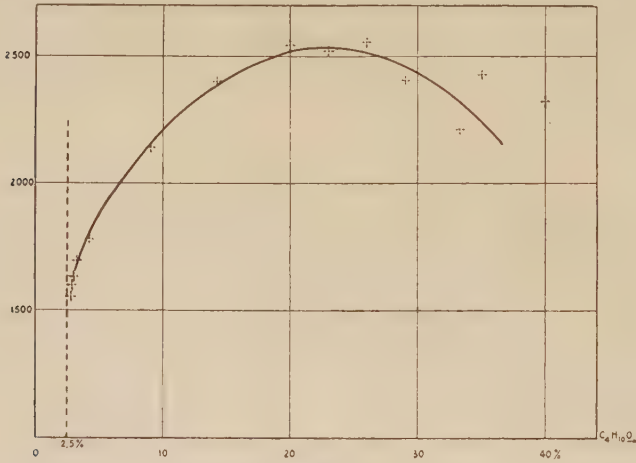


Fig. 18.

C ⁴ H ¹⁰ p. 100.	2,7.	2,8.	3,2.	3,6.	3,9.	4,1.	4,3.	4,4.	4,5.	4,6
Vitesses ...	■	1.657	1.698 (v.)	1.761	1.745	1.780	1.762	1.771	1.713	■

La courbe représentative est en palier dans tout le domaine de concentration, aux erreurs de mesure près.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DE DIFFÉRENTS FACTEURS SUR LA LIMITE DE DÉTONATION.

Les études faites sur la combustion des mélanges gazeux ont montré l'importance de l'action de différents facteurs sur les phénomènes observés. Parmi ces facteurs les plus importants sont :

La température initiale;

La pression initiale;

La forme, les dimensions, l'état des parois du récipient dans lequel se fait l'expérience;

L'addition au mélange gazeux de diverses substances : humidité, antidétonants, prodétonants, etc.

Le temps nous ayant fait défaut, nous nous sommes borné à faire les essais suivants :

Influence de la pression initiale sur les limites de détonation des mélanges hydrogène-oxygène et hydrogène-air;

Influence de l'addition de quantités croissantes d'hydrogène sur la limite inférieure de détonation des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène;

Influence d'additions d'antichoc (plomb-tétraéthyle) sur le domaine de détonation des mélanges butane-oxygène.

L'étude de l'action de la température initiale eût été intéressante, étant donné l'importance de cette dernière sur la formation et la propagation de l'onde explosive (Cf. M. Jouguet, *Mécanique des explosifs*, p. 354), mais la difficulté de maintenir un appareillage de l'importance du nôtre à une température uniforme et différente de la température ambiante nous a obligé à y renoncer.

1^o Influence de la pression initiale.

Les études faites sur cette question ont trait à l'influence sur la distance séparant le point d'allumage du point de formation

de l'onde explosive et à l'effet de la pression sur la vitesse de propagation de cette onde.

Les expériences de MM. Laffitte et Dumanois (26) en 1926, montrèrent que dans le cas d'un mélange $2\text{H}^2 + \text{O}^2$, dans un tube de verre de 25 millimètres de diamètres, la longueur parcourue par la flamme entre le point d'allumage et celui où se forme l'onde explosive passait de 70 centimètres sous une pression de 1 atmosphère à 27 centimètres sous 6,5 atmosphères. De même, Egerton et Gates (20) montrèrent que pour un mélange $\text{C}^2\text{H}^2 + 2,5\text{O}^2 + 4\text{N}^2$ renfermé dans un tube d'acier de 15,9 millimètres de diamètre, cette longueur passait de 52 centimètres sous 1 atmosphère à 18 centimètres sous 4,1 atmosphères. L'expérience montre donc que l'accroissement de la pression initiale favorise la formation de l'onde explosive.

Dixon (17) montre de même que l'accroissement de la pression initiale augmente la vitesse de propagation de l'onde explosive, mais dans des proportions assez faibles : sous 200 millimètres de mercure, la vitesse de détonation du mélange $2\text{H}^2 + \text{O}^2$ est 2,627 millimètres-seconde; sous 1.500 millimètres, elle passe à 2.872 mètres-seconde; à la pression ordinaire, elle est égale à 2.821 mètres-seconde.

Il nous a paru intéressant de voir si la pression initiale avait une influence sur le domaine de détonation. Dans ce but, nous avons construit un appareil simple permettant de préparer rapidement des mélanges gazeux et de faire des expériences sous des pressions initiales pouvant aller jusqu'à 10 atmosphères. Cet appareil est basé sur le principe suivant : dans un volume constant, les quantités des différents gaz contenus dans une enceinte résistante sont proportionnelles à leurs pressions partielles. L'installation comporte donc un autoclave dont la capacité est de 1.200 centimètres cubes environ (fig. 19), construit pour résister à des pressions statiques de l'ordre de 50 atmosphères. Il comporte un manomètre très sensible, gradué de 0 à 20 kilogrammes par centimètre carré en cinquièmes de kilogramme, et peut être raccordé directement aux bouteilles de gaz comprimé. Une canalisation permet de le mettre en relation avec le tube à explosions et de faire des prélèvements pour les analyses. L'arrivée des gaz dans l'autoclave se fait par une tubulure allant jusqu'au fond, de façon à réaliser un brassage par turbulence. Les proportions de différents constituants se mesurent par lecture au manomètre

et la composition est ensuite vérifiée par analyse eudiométrique. Après repos dans l'autoclave pendant une heure, le mélange est

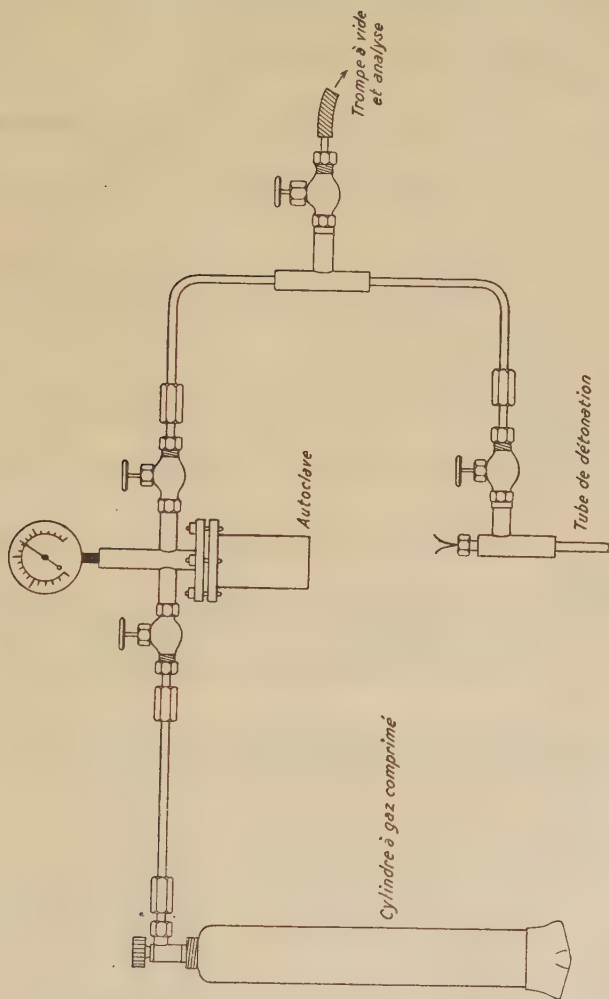


Fig. 19.

détendu dans le tube de détonation, dans lequel on a préalablement fait le vide à la trompe, pour en vérifier l'étanchéité et

en éliminer l'air. La pression de départ dans l'autoclave était en général de 16 kilogrammes (plus la pression atmosphérique). Après détente dans le tube de détonation, la pression dans tout l'appareil était de 8 kilogr. 7 au-dessus de la pression normale. Pour les mélanges hydrogène-oxygène nous avons obtenu les résultats suivants :

Sous pression normale, limite inférieure : 15 p. 100, supérieure 90-90,4 p. 100;

Sous 8 kilogr. 7, limite inférieure : 13,9-14,3 p. 100, supérieure : 91,1-91,3 p. 100.

L'accroissement de pression augmente donc légèrement l'étendue du domaine de détonation. Dans le cas de mélange hydrogène-air, nous avons étudié l'action de la pression initiale sur la limite inférieure :

Sous pression normale, limite inférieure de détonation : 15,5-18,8 p. 100;

Sous 8 kilogr. 7, limite inférieure de détonation : 14,8-15,1 p. 100.

On voit que dans ce cas, l'influence de la pression initiale est très sensible.

Nous avons essayé de déterminer des limites de détonation sous des pressions plus faibles que celle de l'atmosphère. Avec les mélanges d'ammoniac et d'oxygène, nous avons obtenu les résultats suivants :

Sous pression normale, limite inférieure : 25,0-25,4 p. 100;

Sous 350 millimètres de mercure, limite inférieure : 27,2-27,5 p. 100.

Sous pression réduite, il faut donc un mélange plus riche en ammoniac pour atteindre la limite de détonation, ce qui est conforme aux prévisions. Nous avons cherché à déterminer la *pression critique* de détonation, en dessous de laquelle aucun mélange ne peut plus détoner quelle que soit sa concentration. Malheureusement la méthode d'enregistrement photographique manque de sensibilité et nous n'avons pu photographier le passage de l'onde explosive dans les mélanges dont la pression initiale est inférieure à 200 millimètres de mercure.

2° Influence de l'hydrogène sur la détonation des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène.

M. Prettre (37) a montré l'influence importante que pouvait avoir l'addition de faibles quantités d'hydrogène sur la température d'inflammation d'un mélange d'oxyde de carbone et d'air : un mélange à 35,55 p. 100 d'oxyde de carbone dans l'air s'enflamme normalement à 656°. Additionné de 0,5 p. 100 d'hydrogène, sa température d'inflammation tombe à 585°.

Au cours de ce travail, nous avons pu constater que l'hydrogène imposait ses limites de détonation aux mélanges CO-O² ou CO-air auxquels il était incorporé. Nous avons donc cherché à préciser son action au moyen d'une série d'expériences faites de la manière suivante : on détermine la limite de détonation inférieure de mélanges d'oxygène et d'oxyde de carbone auquel on incorpore une quantité d'hydrogène croissant d'une série d'essais à l'autre : 2 p. 100 d'hydrogène dans l'oxyde de carbone, puis 5 p. 100, 10 p. 100, 30 p. 100, 50 p. 100, 100 p. 100. Les résultats rassemblés dans le tableau suivant ont permis de construire la courbe, d'allure très régulière, de la figure 20.

TENEUR EN HYDROGÈNE de l'oxyde de carb.	0 P. 100.	2 P. 100.	5 P. 100.	10 P. 100.	30 P. 100.	50 P. 100.	100 P. 100.
Limites de détona- tion en % de CO.	38,0-38,3	33,0-33,2	24,2-24,4	22,0-22,3	18,8-19,0	17,2-17,5	14,9-15,0

On voit d'après cette courbe qu'une trace d'hydrogène suffit à accroître considérablement le domaine de détonation des mélanges d'oxygène et d'oxyde de carbone. Ces résultats sont en accord avec les travaux de MM. Prettre et Lafitte sur la température d'inflammation des mélanges d'air et d'oxyde de carbone.

3° Influence du plomb tétraéthyle sur les limites de détonation des mélanges isobutane-oxygène.

On sait quelle importance ont pris les antidétonants, depuis une dizaine d'années environ, dans l'utilisation de certains carbu-

rants dans les moteurs à explosion. De nombreuses études ont été faites à ce sujet. Midgley publia les premiers travaux sur cette question et découvrit le plus actif de tous ces corps : le plomb tétraéthyle. Les expériences faites par Dumanois, Aubert et Pignot (19), Lovel, Coleman et Boyd sur la combustion vive, Bone (*l. c.*), Lewis (*l. c.*), Dumanois et Mondain-Monval sur la combustion lente, montrent que les antidétonants en diminuent

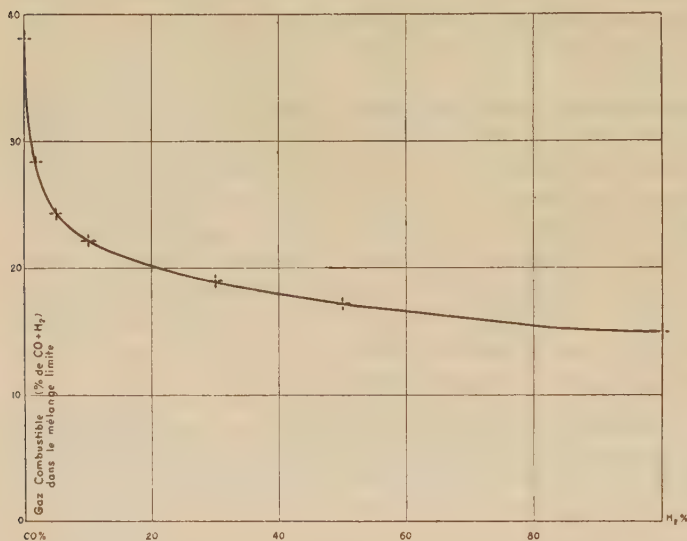


Fig. 20.

considérablement la vitesse. Il ressort des travaux d'Egerton et Gates (20) que le plomb tétraéthyle n'a aucune action sur la formation de l'onde explosive des mélanges de pentane et d'oxygène dilués d'azote. D'autre part, Lallitte et Dumanois (27) montrèrent qu'il n'agit pas non plus sur la vitesse de détonation des mélanges gazeux. Prettre montra que la première inflammation des mélanges d'air et d'hydrocarbures était rendue impossible par l'addition de faibles quantités d'antidétonant. D'autre part, l'oxydation lente lumineuse qu'il avait observée est fortement diminuée.

Nous avons fait quelques essais sur l'action de l'*éthyl-fluid*, solution de plomb tétraéthyle dans le dibromure d'éthylène additionné de bleu de méthylène, sur les limites de détonation des mélanges isobutane-oxygène. Ceux-ci se préparaient en faisant passer l'oxygène dans un laveur contenant de l'éthyl-fluid à 65 p. 100 de Pb (C²H⁵)⁴.

Nous n'avons observé aucune action sensible, ni sur les vitesses de détonation au voisinage de la limite, ni sur cette dernière.

CHAPITRE V.

OBSERVATIONS SUR LES PHOTOGRAPHIES OBTENUES.

1° Observations sur les ondes hélicoïdales.

Le principal intérêt de la méthode d'enregistrement chronophotographique est de donner, en même temps que les moyens de mesurer la vitesse de propagation, des renseignements précieux sur le mouvement de la flamme. Les perfectionnements apportés depuis quelques années—adaptation de la « Schlierenméthode »—permettent en outre de se rendre compte des phénomènes non lumineux accompagnant la détonation. C'est la raison pour laquelle les expérimentateurs travaillant sur ces questions en ont fait leur principal instrument d'investigations.

A l'exemple de Mallard et Le Chatelier, Dixon adopta très vite cette méthode et dès 1903 (17) publia des photographies de détonations. Ces clichés mirent tout de suite en évidence des particularités intéressantes du mouvement de la flamme. En 1926, Campbell et Woodhead (10) font paraître un travail sur l'inflammation des mélanges gazeux par une onde explosive et leurs photographies de détonations du mélange $2\text{CO} + \text{O}^2$ présentent un aspect strié qui attire leur attention : habituellement, les détonations de mélanges lumineux très explosifs, comme $\text{CH}^4 + 3\text{O}^2$ par exemple, donnent en négatif un cliché dans lequel le passage du front de l'onde s'enregistre par une ligne droite légèrement inclinée (photo n° 1) tandis que la zone lumineuse, due à l'incandescence des gaz issus de la combustion après passage de l'onde, présente un aspect uniforme. Dans le cas du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, le passage du front de l'onde explosive s'inscrit par une ligne sinusoïdale analogue à celle que donnerait la projection d'une hélice sur un plan parallèle à son axe, tandis que la zone des gaz lumineux présente l'aspect de bandes horizontales régulières alternativement sombres et claires (photo n° 2).

On admet que dans le premier cas, le front de la flamme est une surface sensiblement plane perpendiculaire aux génératrices du tube dans lequel elle se propage. Dans le cas des ondes « striées » on a fait plusieurs hypothèses pour essayer d'expliquer les phénomènes observés.

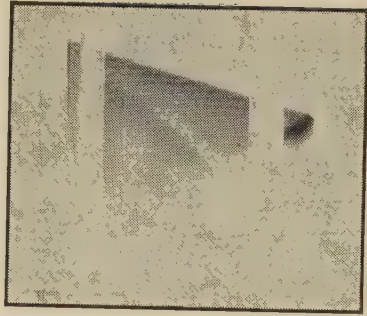
Th. Urbanski (*Rocznik Chem.*, 6, 838, 1926), au cours d'expériences faites par la méthode photographique sur la détonation des explosifs solides dans un tube, fut amené à admettre l'hypothèse d'un chemin spiral suivi par l'onde explosive dans ce tube et qu'il attribua à l'action dissymétrique de l'amorce.

Campbell et ses collaborateurs s'occupèrent les premiers de cette question et commencèrent par éliminer la théorie suivant laquelle les stries seraient dues à des vibrations de l'appareil de prises de vues ou du tube de détonation. Dans une note parue en 1927 (11), ils publient des photographies données par des mélanges humides $2\text{CO} + \text{O}_2$. Ils constatent que la production des images striées est indépendante de la façon dont l'onde explosive a été amorcée : ils ont utilisé des mélanges variés pour la provoquer : $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, des mélanges d'hydrogène et d'oxygène suivant d'autres proportions, le mélange $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O}_2$, etc. Ils observent que l'addition de quantités croissantes d'hydrogène à l'oxyde de carbone servant aux expériences atténue les stries ; à partir de 6 p. 100 d'hydrogène, celles-ci disparaissent. L'année suivante (12) ils démontrent par une série d'expériences remarquables que l'aspect strié des clichés obtenus en photographiant la détonation de divers mélanges gazeux est dû, sans contestation possible, au trajet hélicoïdal accompli par la flamme :

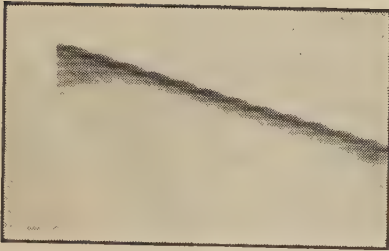
1° Dans un tube opaque, on pratique deux fentes suivant deux génératrices distantes d'un quart de circonférence. En photographiant les explosions « striées » produites dans ce tube on obtient la superposition de deux systèmes de stries sur le même cliché. Soit L la distance, ou « longueur d'onde » séparant deux ondulations consécutives du front de flamme vues à travers une même fente, il existe entre les deux systèmes superposés une différence de phase de $L/4$ ou $3L/4$ suivant le sens de rotation de la flamme dans le tube. L'expérience confirma en tous points ce principe et permit de voir que pour un même mélange, il n'y avait pas de sens de prédilection pour la rotation de la flamme dans le tube ;



N° 1.



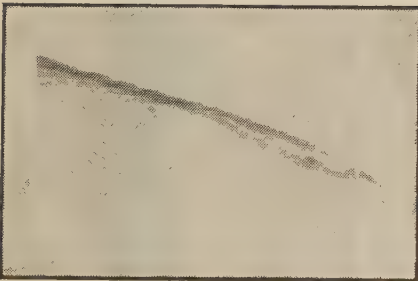
N° 2.



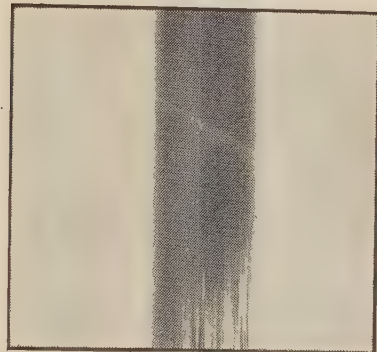
N° 3.



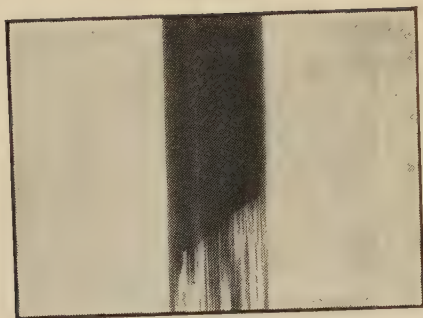
N° 4.



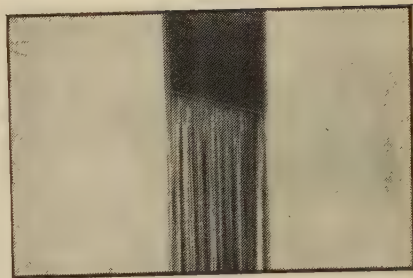
N° 5.



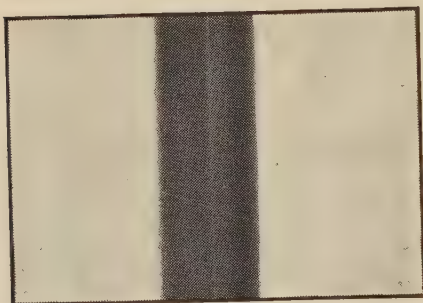
N° 6.



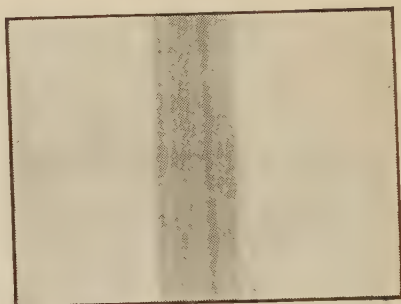
N° 7.



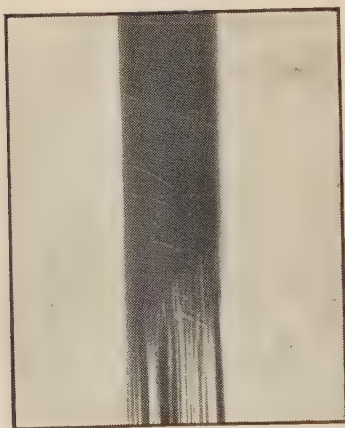
N° 8.



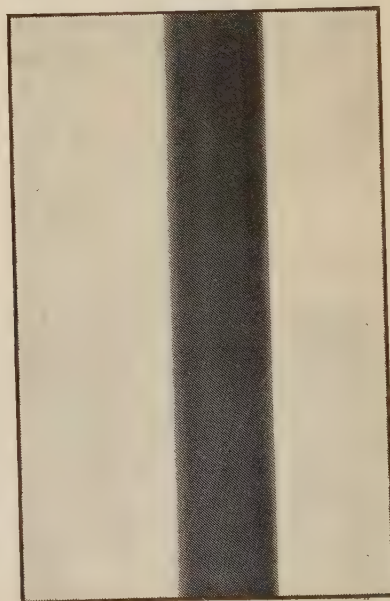
N° 9.



N° 10.



N° 11.



N° 12.

2° Campbell et Finch prirent une série de photographies en disposant le tube de détonation de manière que son axe fût dans le prolongement de l'axe optique de l'objectif de l'appareil. L'extrémité du tube regardant ce dernier était fermée par une lame à faces parallèles. S'il s'agit bien d'un mouvement hélicoïdal de la flamme, le trajet de celle-ci doit, dans ces conditions, s'enregistrer sous la forme d'un système de cycloïdes sur le film mobile. Ceci fut confirmé par l'expérience et le mémoire de ces auteurs reproduit les photographies obtenues;

3° Si l'on provoque la détonation d'un mélange donnant des ondes hélicoïdales dans un tube dont la surface interne a été recouverte de carbonate de chaux en poudre, on constate, après l'expérience, que la trajectoire de la flamme y a été marquée avec suffisamment de netteté pour en permettre la photographie, et qu'elle présente l'allure hélicoïdale.

Ces résultats furent confirmés par Bone et Fraser (7) qui publièrent en 1929 et 1931 les résultats de leurs recherches sur l'onde striée dans les mélanges gazeux. Ils firent de nombreux essais avec des mélanges variés : $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$, $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, $9\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$, $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2 + 2\text{N}_2\text{O}$. Ils obtiennent des stries non seulement dans le cas des détonations bien établies, mais aussi en photographiant l'onde de compression produite par un détonateur dans de l'acétylène pur. Dans certains de leurs clichés relatifs à la formation de l'onde explosive par allumage par étincelle dans un mélange gazeux, on peut également observer des stries non seulement à partir du point où se forme cette onde mais également en deçà, dans la partie du cliché correspondant à la période de combustion rapide qui précède immédiatement la détonation, ainsi que dans l'onde rétrograde.

Dans cette publication, Bone et Fraser ont fait des calculs de fréquence des ondulations observées sur leurs clichés. En accord avec Campbell et Finch, ils trouvent que la « longueur d'onde », pour un même mélange est proportionnelle au diamètre interne du tube de détonation. Dans le cas du mélange humide $2\text{CO} + \text{O}_2$, la longueur d'onde est très sensiblement égale au triple du diamètre interne. Ce rapport, qui est variable d'un mélange à l'autre, est constant pour un même mélange quel que soit le diamètre du tube, ce qui revient à dire que la distance parcourue par seconde par la « tête lumineuse » de la détonation est constante.

Les expériences de ces auteurs montrèrent que dans le cas où le diamètre interne du tube dépassait 25 millimètres, il pouvait y avoir, toujours avec le mélange $2\text{CO} + \text{O}_2$ humide, deux ou plusieurs « têtes lumineuses », de sorte que la photographie évoque l'idée d'une vis à plusieurs filets, ou d'un câble à plusieurs torons. Ceci se présente d'ailleurs pour d'autres mélanges. Enfin ils obtinrent une confirmation originale de l'hypothèse du chemin spiral parcouru par la flamme, dans le fait qu'ils ont pu recueillir et photographier, après des essais avec le mélange $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O}_2$, des fragments de tubes découpés en spirale.

Ces mélanges donnant des ondes explosives hélicoïdales ont une autre propriété singulière, qui est d'avoir une vitesse de propagation variable avec le diamètre intérieur du tube servant à l'expérience.

Ce fait qui ne peut être dû uniquement au chemin spiral si l'on admet la constance de la vitesse de la flamme suivant celui-ci quel que soit le diamètre du tube, a été mis en évidence par Bone et Fraser (6) dans le cas des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, qui donnent des images striées dans tout leur domaine de détonation. Campbell, King et Whitworth firent des constatations analogues en étudiant la propagation des ondes explosives à travers un système de tubes de verre et de tubes de caoutchouc de diamètres différents (13). Dans le cas de mélanges gazeux ne donnant pas de stries, la vitesse est la même d'un tube à un autre de plus faible diamètre. S'il y a des stries, la vitesse subit une diminution sensible lorsque le diamètre diminue.

Il y a donc sûrement une relation entre l'aspect strié des photographies que donnent certains mélanges gazeux et l'inconstance de leur vitesse de détonation lorsque le diamètre du tube varie.

Enfin nous signalerons qu'une méthode de calcul de la fréquence des stries données sur les clichés par l'explosion de différents mélanges gazeux a été indiquée par K. Shtsholkin en 1934. Le tableau suivant permet de comparer les résultats de ses calculs avec ceux déduits des expériences de Bone et Fraser (7).

Les expérimentateurs que nous avons cités ont tous employé, pour leurs enregistrements photographiques, la lumière émise par l'explosion du mélange gazeux étudié. Nous avons pu, grâce à notre installation d'éclairage, étendre ces recherches aux explosions non actiniques.

Mélanges.....	$2\text{CO} + \text{O}^2$.	$\text{CH}^4 + \text{O}^2$.	C^2H^2 .	$2\text{H}^2 + \text{O}^2$.	$\text{C}^2\text{H}^2 + \text{O}^2$.
Vitesses de détonation ..	1.795	2.510	2.135	2.810	2.850
Diamètre en cm.	2,55	1,3	2,55	1,2	1,5
Fréquence mesurée	24.000	110.000	21.000	70.000	53.000
Fréquence calculée.....	22.000	62.000	27.000	73.000	60.000

$2\text{H}^2\text{S} + 3\text{O}^2$.	$2\text{CO} + \text{O}^2$.	$\text{CO} + \text{N}^2\text{O}$.	$\text{CH}^4 + \text{O}^2$.	$2\text{CO} + \text{O}^2$.	$\text{CH}^4 + \text{O}^2$.	C^2H^2 .
1.930	1.750	1.715	1.200	1.750	2.540	2.160
1,3	1,3	1,28	1,3	1,21	1,3	1,4
44.000	44.000	44.000	68.000	46.000	227.000	38.000
46.000	42.000	42.000	29.000	45.000	62.000	49.000

Nos expériences sur les mélanges dont la composition était voisine des limites de détonation inférieure ou supérieure nous ont montré qu'ils donnaient toujours naissance à l'onde hélicoïdale. Dans nos photographies de détonations non lumineuses, le trait blanc de l'onde explosive décrit figure 5 et visible sur la photographie n° 7 fait place à une ligne sinueuse (voir fig. 21) en dessous de laquelle apparaissent dans la lumière de la lampe à arc des bandes alternativement sombres et claires (photo n° 11), à peine visibles.

D'autre part, ce n'est que tout à fait exceptionnellement qu'un même mélange donne, dans les mêmes conditions, des photographies striées et non striées, de sorte qu'il semble que, pour beaucoup de mélanges, la propagation hélicoïdale soit la seule possible pour l'onde explosive.

À ce propos nous avons fait, avec les mélanges d'oxygène et d'oxyde de carbone, l'expérience suivante : un mélange humide à 85 p. 100 d'oxyde de carbone détone dans un tube de cristal de 1 mètre de longueur et 16 millimètres de diamètre intérieur. Pour s'opposer à la propagation en hélice tout en permettant à l'onde explosive d'avancer parallèlement aux génératrices, on dispose dans ce tube un deuxième tube en cristal très mince, (0 millim. 5 d'épaisseur maxima), de 10 millimètres de diamètre extérieur et 30 centimètres de longueur, ouvert à ses deux extré-

mités. Étant simplement posé dans le premier tube, il occupe dans ce dernier une position dissymétrique, s'opposant à tout mouvement transversal de la flamme. La photographie n° 5 montre que l'onde hélicoïdale qui se propageait dans le premier tube est arrêtée par la cloison tandis qu'un nouveau système de stries prend naissance dans le tube intérieur, à la sortie duquel, par suite de la détente subie par le front de l'onde en passant d'un tube étroit à un plus large, la détonation cesse de se propager, ainsi que l'a montré M. Laffitte (24). Le même essai fait dans des conditions identiques avec le mélange $2\text{H}^2 + \text{O}^2$ montra que ce dispositif n'empêchait pas l'onde explosive de traverser ce mélange.



Fig. 21.

Nos expériences nous ont permis en outre de constater que la détonation de tous les mélanges donnant des images striées était facile à arrêter et difficile à provoquer. Au voisinage des limites, il arrivait fréquemment que l'onde explosive se détruisît au passage du tube métallique au tube de cristal; elle se scindait en une onde de choc à vitesse décroissante suivie d'une flamme gardant encore un mode de propagation en hélice (voir fig. 6 et photo n° 6), et s'éteignant rapidement.

Il est intéressant de rapprocher de ces observations expérimentales les conclusions théoriques de M. Jouguet d'après lesquelles, pour qu'une onde explosive puisse se propager, il est nécessaire que la flamme puisse suivre l'ébranlement mécanique. Or, dans les mélanges dilués, la vitesse de réaction et la température de combustion sont très diminuées. Il est donc très possible qu'il y ait une relation entre la vitesse de combustion d'un mélange gazeux et le mécanisme de propagation adopté par l'onde explosive dans ce mélange. Pour une raison analogue, l'amorçage ne peut s'obtenir qu'en produisant une onde de choc d'une vitesse telle que la flamme puisse la suivre, ainsi que le montrèrent les expériences de M. Le Chatelier avec le mélange $2\text{CO} + \text{O}^2$ enflammé au moyen d'une amorce de fulminate.

Quoi qu'il en soit, la cause de ce curieux mécanisme de propagation de l'onde explosive reste à élucider. A la fin de 1931 Bone et Fraser avaient annoncé l'intention de poursuivre leurs travaux sur cette question en étudiant l'action de champs magnétiques et électriques sur l'onde hélicoïdale, puis en édifiant une théorie à ce sujet, car il faut remarquer que les essais théoriques faits jusqu'ici sur la détonation n'ont pas permis de prévoir ces phénomènes. Les expériences que ces auteurs ont pu faire depuis cette date n'étant point encore parvenues à notre connaissance, nous en resterons là pour l'exposé de cette question (*).

2° Observations sur la rupture des tubes de verre par l'onde explosive.

L'utilisation de la méthode d'étude des phénomènes non lumineux nous a permis de faire quelques remarques sur ce sujet. On a constaté depuis longtemps que les pressions atteintes dans le front de l'onde explosive étaient considérables. En 1894, Dixon et Cain (18) ont cherché à les mesurer en faisant traverser par cette onde des tubes de verre dont la résistance avait été déterminée par le calcul de la pression statique nécessaire pour les briser. Cette méthode, qui leur avait été indiquée par Mallard et Le Chatelier ne pouvait évidemment leur donner que l'ordre de grandeur des pressions atteintes. Le travail le plus récent sur cette

(*) Cette étude a paru [*Phil. Trans.*, A, t. 235 (1936), p. 29] pendant l'impression de notre mémoire; nous ne pouvons mieux faire que d'y renvoyer le lecteur.

question est celui de Campbell, Littler et Whitworth (14). Leur procédé consiste à mettre dans le tube de détonation des feuilles de cuivre d'épaisseur variable préalablement tarées au moyen de pressions statiques, et à les faire percer par l'onde explosive se propageant dans le tube. Ces travaux montrèrent que les pressions au front de l'onde mesurées par cette méthode étaient très voisines de celles déduites du calcul effectué suivant la méthode de M. Jouguet, ainsi que le montre le tableau suivant :

MÉLANGES.	PRESSIONS.		PRESSION MOYENNE.	PRESSION CALCULÉE.
	FEUILLE perforée.	FEUILLE non perforée.		
$2H^2 + O^2$	19,0	21,8	20,4	17,5
$2CO + O^2$	21,8	23,0	23,0	17,2
$CH^4 + 2O^2$	31,0	36,9	31,0	29,2
$C^2H^4 + 3O^2$	31,0	36,9	34,0	31,6
$C^2H^2 + 2,5 O^2$	31,0	36,9	34,0	30,0

Ces auteurs constatent que les mélanges riches en élément combustible, qui donnent les vitesses de détonation les plus élevées, donnent également les pressions d'onde explosive les plus considérables.

Les photographies que nous avons prises à l'aide de notre installation d'éclairage montrent qu'avec la plupart des mélanges gazeux étudiés, le tube ne se rompt que sur le passage de l'onde réfléchie sur l'extrémité (photo n° 7). Ceci est probablement dû au fait de la fatigue du verre : d'après les observations de Bradley et Browne (8) un tube de verre ayant résisté à une forte pression peut se briser sous une pression beaucoup plus faible ou même spontanément quelque temps après.

Avec quelques mélanges très explosifs, la rupture du tube de verre suit immédiatement l'onde explosive. Ceci se produit notamment pour les mélanges propane-oxygène et isobutane-oxygène dont la concentration en élément combustible est voisine de la limite supérieure de détonation : la photographie n° 8 a été obtenue avec un mélange propane-oxygène à 36,7 p. 100 de propane (vitesse de détonation : 2.267 mètres-seconde).

Les ondes explosives à travers les gaz peuvent parfois laisser intacts les tubes de verre dans lesquels elles se propagent : la photographie n° 9 représente le passage d'une de ces ondes à laquelle le tube a résisté : il s'agit d'un mélange propane-oxygène à 4 p. 100 de propane.

Dans toutes les expériences que nous avons faites sous pression initiale de 8,7 kg. l'onde explosive a toujours brisé le tube sur son passage.

CONCLUSIONS.

Au cours des recherches faisant l'objet de cet exposé, nous avons adapté la méthode photographique à la mesure des vitesses des ondes explosives non actiniques, ce qui nous a permis de déterminer les limites de détonation d'un certain nombre de mélanges gazeux. D'autre part nous avons mis au point un appareil nous permettant de préparer ceux-ci en toutes proportions et avec toute la précision désirable.

Les travaux de nos devanciers et les nôtres nous permirent de constater que les vitesses de détonation des mélanges gazeux étaient toutes comprises entre 1.000 et 4.000 mètres-seconde et que les plus grandes valeurs de ces vitesses étaient toujours obtenues avec des mélanges riches en élément combustible par rapport aux mélanges stœchiométriques correspondants : dans le cas des mélanges oxyhydriques, la vitesse maxima est celle qui correspond à une teneur en hydrogène de 90 p. 100. Dans la plupart des cas l'allure de la courbe représentant les variations de la vitesse de détonation en fonction de la teneur en élément combustible est régulière : elle est très sensiblement rectiligne dans sa plus grande partie et décroît brusquement aux limites. Dans le cas particulier des mélanges d'ammoniac et d'oxygène elle subit au contraire un brusque accroissement aux deux limites, tandis que pour celui de l'acétylène en mélange avec l'air ou l'oxygène, elle présente un maximum et un minimum entre les deux limites.

Nous avons cherché à déterminer l'influence de différents facteurs sur les limites de détonation : dans le cas de l'hydrogène en mélange avec l'air ou l'oxygène, nous avons montré que l'augmentation de la pression initiale accroissait l'étendue du domaine d'explosibilité. Nous avons mis en évidence l'action prodétonante de l'hydrogène sur les mélanges oxygène-oxyde de carbone en montrant que l'addition d'une faible quantité de ce gaz suffisait à abaisser considérablement la limite inférieure de détonation de ceux-ci.

L'étude photographique de la détonation des mélanges-limite nous a permis de faire des observations importantes sur

la propagation de l'onde explosive au voisinage des limites de détonation : nous avons constaté qu'elle était toujours hélicoïdale. Des expériences complémentaires sur l'onde striée nous ont montré qu'elle présentait certains caractères d'instabilité : elle est facile à arrêter et difficile à obtenir.

D'autre part nous avons fait quelques observations sur le mode de rupture des tubes de verre servant aux expériences lors du passage de l'onde explosive avec différents mélanges.

RÉFÉRENCES.

- (1) BERL (E.) et HARTMANN (E.). — *Zeit. Phys. Chem.*, A 146, 281 (1930).
- (2) BERTHELOT (M.). — *Comptes Rendus*, 94, 149 (1882).
- BERTHELOT (M.). — *Sur la force des matières explosives*, 3^e édit., Paris (1883).
- (3) BERTHELOT (M.) et VIEILLE (P.). — *Comptes Rendus*, 93, 18 (1881).
- (4) BERTHELOT (M.) et VIEILLE (P.). — *Comptes Rendus*, 94, 822 (1882).
- (5) BONE (W. A.) et DRUGMAN. — *J. Chem. Soc.*, 89, 660 et 939 (1906).
- (6) BONE (W. A.) et FRASER (R. P.). — *Proc. R. Soc.*, A 130, 342 (1931).
- (7) BONE (W. A.) et FRASER (R. P.). — *Proc. R. Soc.*, A 228, 197 (1929).
- BONE (W. A.) et FRASER (R. P.). — *Proc. R. Soc.*, A 130, 363 (1931).
- (8) BRADLEY et BROWNE. — *J. Phys. Chem.*, 8, 37 (1904).
- (9) CAMPBELL (C.). — *J. Chem. Soc.*, 121, 2483 (1922).
- (10) CAMPBELL (C.) et WOODHEAD (D. W.). — *J. Chem. Soc.*, 129, 3010 (1926).
- (11) CAMPBELL (C.) et WOODHEAD (D. W.). — *J. Chem. Soc.*, 1572 (1927).
- (12) CAMPBELL (C.) et FINCH (A. C.). — *J. Chem. Soc.*, 2094 (1928).
- (13) CAMPBELL (C.), KING (A.) et WHITWORTH (C.). — *J. Frankl. Inst.*, 28, 681 (1932).
- (14) CAMPBELL (C.), WHITWORTH (C.) et LITTLER (W. B.). — *Proc. R. Soc.*, A 137, 380 (1932).
- (15) CAMPBELL (C.), WHITWORTH (C.) et WOODHEAD (D. W.). — *J. Chem. Soc.*, 59 (1933).
- (16) CHAPMAN (D. L.). — *Phil. Mag.* (V), 47, 90 (1899).
- (17) DIXON (H. B.). — *Phil. Trans.*, A 84, 97 (1893) et 200, 315 (1903).
- (18) DIXON (H. B.) et CAIN (J. C.). — *Mem. and Proc. Manch. Lit. Phil. Soc.*, 38, 174 (1893-1894).
- (19) DUMANOIS, AUBERT et PIGNOT. — *Comptes Rendus*, 186, 1298 (1928).
- (20) EGERTON (A.) et GATES (S. E.). — *Proc. R. Soc.*, A 114, 137-160 et A 116, 516 (1927).
- (21) HUGONOT. — *J. Math.* IV, 3, 477 (1887) et *J. Ec. Polyt.*, Cahiers 57-58 (1899).
- (22) JOUGUET (E.). — *J. Math.*, 347 (1905) et 6 (1906).
- Voir : *Mécanique des explosifs*, chez Doin, Paris (1907).
- (23) LAFFITTE (P.). — *Comptes Rendus*, 177, 178 (1923) et 179, 1394 (1924).
- (24) LAFFITTE (P.). — *Ann. Phys.* X, 4, 623 (1925).
- (25) LAFFITTE (P.). — *Comptes Rendus*, 186, 951 (1928).
- (26) LAFFITTE (P.) et DUMANOIS (P.). — *Comptes Rendus*, 183, 284 (1926).
- (27) LAFFITTE (P.) et DUMANOIS (P.). — *Comptes Rendus*, 186, 146 (1928).
- (28) LAFFITTE (P.) et PATRY (M.). — *Comptes Rendus*, 191, 1335 (1930).
- (29) LE CHATELIER (H. L.). — *Comptes Rendus*, 130, 1755 (1900) et 131, 30 (1900).
- (30) LEWIS (B. J.). — *Am. Chem. Soc.*, 52, 3120 (1930).
- (31) MALLARD (E.) et LE CHATELIER (H. L.). — *Ann. Mines*, 4, 274 (1883).
- (32) PATRY (M.). — *Thèse « Combustion et détonation des substances explosives »*, Nancy, Hermann, édit., Paris (1933).

- (33) PAYMAN (W.). — *Proc. R. Soc.*, A **120**, 90 (1928).
- (34) PAYMAN (W.) et SHEPHERD (W. C. F.). — *Safety in Mines Research*, pap. 19.
- (35) PAYMAN (W.) et WALLS. — *J. Chem. Soc.*, **123**, 420 (1923).
- (36) PAYMAN (W.) et WOODHEAD (D. W.). — *Fuel. in Sc. and Pract.*, **11**, 435 (1932).
- (37) PRETTRE (M.). — *Thèse*, Paris (1931).
- (38) SHISHOLKIN (K.). — *Phys. Zeit. Sow.*, **6**, I-II, 175 (1934).
- (39) TÖPLER. — *Ann. der Phys.*, **27**, 1043 (1908).
- (40) WENDLANDT. — *Zeit. Phys. Chem.*, **110**, 637 (1924) et **116**, 227 (1925).

NOMENCLATURE DES PHOTOGRAPHIES.

- N° 1. Détonation d'un mélange méthane-oxygène : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$.
- N° 2. Photographie striée de la détonation d'un mélange oxygène-oxyde de carbone à 80 p. 100 de CO. Vitesse : 1.756 mètres-seconde.
- N° 3. Détonation d'un mélange oxygène-oxyde de carbone à 84 p. 100 de CO.
- N° 4. Mélange humide oxygène-oxyde de carbone à 87 p. 100 de CO.
- N° 5. Expérience de destruction de l'onde hélicoïdale avec un mélange oxygène-oxyde de carbone à 85 p. 100 de CO. Vitesse : 1.670 mètres-seconde.
- N° 6. Onde explosive non lumineuse détruite à l'entrée du tube de verre; mélange butane-oxygène à 3,1 p. 100 de butane.
- N° 7. Détonation d'un mélange butane-oxygène à 29,3 p. 100 de butane. Rupture du tube suivant l'onde réfléchie. Vitesse : 2.465 mètres-seconde.
- N° 8. Mélange propane-oxygène à 36,7 p. 100 de propane. Rupture du tube sur le passage de l'onde explosive. Vitesse : 2.267 mètres-seconde.
- N° 9. Mélange propane-oxygène à 4 p. 100 de propane. Tube intact. Vitesse de détonation : 1.758 mètres-seconde.
- N° 10. Onde hélicoïdale non lumineuse dans un mélange à 3,2 p. 100 de propane dans l'oxygène. Vitesse : 1.587 mètres-seconde.
- N° 11. Onde hélicoïdale non lumineuse dans un mélange $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -oxygène à 20 p. 100 $(\text{CO} + \text{H}_2)$. Vitesse : 1.546 mètres-seconde.
- N° 12. Onde de choc de l'amorce électrique dans un mélange non explosif.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
AVANT-PROPOS	9
HISTORIQUE	11

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

A. Préparation des mélanges gazeux	16
B. Tube de détonation	21
C. Appareil de prises de vues	24

CHAPITRE II.

LIMITE DE DÉTONATIONS DES MÉLANGES À BASE D'OXYDE DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES	31
1° Mélanges hydrogène-oxygène.....	35
2° Mélanges oxyde de carbone-oxygène.....	37
3° Mélanges hydrogène-oxyde de carbone-oxygène.....	40
4° Mélanges hydrogène-air.....	41
5° Mélanges hydrogène-oxyde de carbone-air.....	42
6° Mélanges ammoniac-oxygène.....	43

CHAPITRE III.

LIMITES DE DÉTONATION DES MÉLANGES À BASE D'HYDROCARBURES.

1° Mélanges propane-oxygène	45
2° Mélanges isobutane-oxygène	46
3° Mélanges à base d'acétylène	47
a. Mélanges acétylène-oxygène	48
b. Mélange acétylène-air.....	50
4° Mélanges à base d'éther :	
a. Mélanges éther-oxygène.....	51
b. Mélanges éther-air.....	52

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DE DIFFÉRENTS FACTEURS SUR LES LIMITES DE DÉTONATION.

1° Influence de la pression initiale	53
2° Influence de l'hydrogène sur la détonation des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène	57
3° Influence du plomb tétraéthyle sur les limites de détonation des mélanges isobutane-oxygène	57

CHAPITRE V.

OBSERVATIONS SUR LES PHOTOGRAPHIES OBTENUES.

1° Observations sur les ondes hélicoïdales.....	61
2° Observations sur la rupture des tubes de verre par l'onde explosive	67
CONCLUSIONS.....	71
RÉFÉRENCES	73

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

RÉDUCTION DIRECTE DU MINÉRAI DE FER.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 7 novembre 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé : R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 8 novembre 1935.

*Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université,*

Signé : L. BRUNTZ.

